

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年10 月13 日 (13.10.2005)

PCT

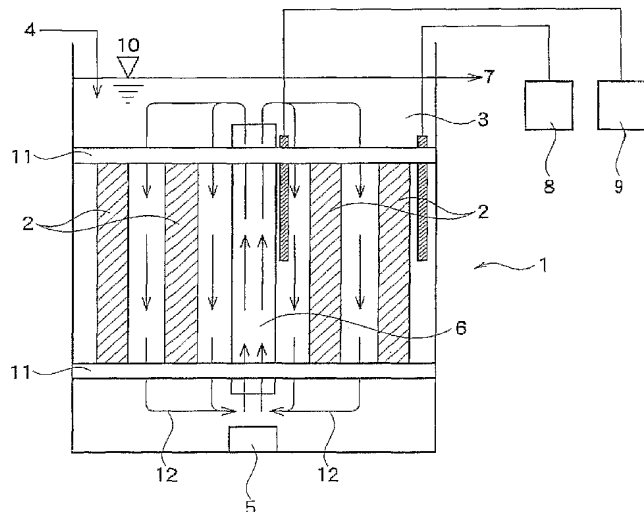
(10) 国際公開番号
WO 2005/095289 A1

- (51) 国際特許分類: **C02F 3/34, 3/10 //** 干8612202 熊本県上益城郡益城町大字田原 2 0 8 1 番
C12N 1/20, (C12N 1/20, C12R 1:01) 地 1 0 Kumamoto (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/006181 (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 古川 憲治 (FU-
(22) 国際出願日: 2005 年3 月30 日 (30.03.2005) RUKAWA, Kenji) [JP/JP]; 干8620901 熊本県熊本市東
町 4 丁目 8 番 3 - 3 0 3 号 Kumamoto (JP). 時任 博之
(25) 国際出願の言語: 日本語 (TOKITO, Hiroyuki) [JP/JP]; 干8111362 福岡県福岡市
南区長住 3 - 2 - 2 1 Fukuoka (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (74) 代理人: 鈴木 俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro); 干1410031
東京都品川区西五反田七丁目 1 3 番 6 号 五反田山
(30) 優先権データ: 特願2004-100414 2004 年3 月30 日 (30.03.2004) JP 崎ビル 6 階 鈴木国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 財団 (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
法人くまもとテクノ産業財団 (KUMAMOTO TECH- 可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
NOLOGY AND INDUSTRY FOUNDATION) [JP/JP]; BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR TREATING AMMONIA-CONTAINING WASTEWATER

(54) 発明の名称: アンモニア含有廃水の処理方法



(57) Abstract: [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS] A method for treating an ammonia-containing wastewater, characterized in that it comprises contacting an ammonia-containing wastewater having a dissolved oxygen concentration of 0.5 mg/L or more with a material for treating ammonia which comprises a continuous carrier comprising a net-like article composed of fibers or filaments, a non-woven fabric or a woven fabric and being mounted on a support, and, attached to the carrier and immobilized, a composite bacteria group comprising a bacteria group containing autotrophic denitrifying bacteria and a bacteria group containing autotrophic ammonia oxidizing bacteria, to thereby continuously remove ammonia in said waste water as a nitrogen gas. [EFFECT] The above method for treating an ammonia-containing wastewater can allow a nitrite-forming reaction and an anammox reaction to proceed efficiently and economically, even under a condition wherein the wastewater has a high concentration of dissolved oxygen, due to the material having the above composite bacteria group adhered thereto and being immobilized.

(57) 要約: [解決手段] 本発明に係るアンモニア含有廃水の処理方法は、繊維またはフィラメントで構成される網状物、不織布または織布からなり、支持体に装着された長尺状担体に、独立栄養性脱窒菌を含む菌群と独立栄養性アンモニア酸化細菌を含む菌群とからなる複合菌群が

[続葉有]

WO 2005/095289 A1



DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

付着固定化されたアンモニア処理材と、溶存酸素濃度が0.5mg/L以上のアンモニア含有廃水とを接触させて、該廃水中のアンモニアを窒素ガスとして連続的に除去することを特徴とする。 [効果] 本発明によれば、上記複合菌群を付着固定化した処理材によって、廃水中の溶存酸素濃度が高い条件下であっても、効率的かつ経済的に亜硝酸化反応およびアナモックス反応を進行させることが可能なアンモニア含有廃水処理方法を提供することができる。

明 細 書

アンモニア含有廃水の処理方法

技術分野

- [0001] 本発明は、アンモニア含有廃水の処理方法に関する。より詳しくは、独立栄養性アンモニア酸化細菌群および独立栄養性脱窒菌群を用いて、アンモニア含有廃水を処理する方法に関する。

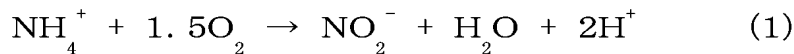
背景技術

- [0002] 我々のライフスタイルは、20世紀の大量生産・大量消費・大量廃棄型から、循環・低負荷型への変換を余儀なくされている。公共用水域に放出される廃水の水質は、廃水処理の普及により年々改善されてきているが、湖沼および内海などの閉鎖性水域においては、窒素およびリンなどの栄養塩の濃度が上昇することがある。この栄養塩の濃度の上昇は、赤潮などの富栄養化問題をもたらし、社会問題になっている。このため、従来の有機物の処理のみならず、窒素およびリンなどの栄養塩を含めた効率的かつ経済的な高度廃水処理方法が求められている。
- [0003] 一般に、廃水中の窒素を生物学的に除去する方法としては、微生物自身に摂取させる方法、および硝化・脱窒法による窒素サイクルを用いる方法の2つがある。
- 前者は、微生物が増殖することで、窒素を微生物内に同化させる方法であるが、廃水処理を継続するに伴い、装置内の微生物量が増加する。この増大した微生物を除去および廃棄する必要性が生じ、新たな廃棄物が発生するなどの問題がある。
- [0004] 一方、後者は、まず、好気性条件下でニトロソモナス(Nitrosomonas)属などのアンモニア酸化菌により、アンモニア性窒素($\text{NH}_4 - \text{N}$)を亜硝酸性窒素($\text{NO}_2 - \text{N}$)に酸化し、次いでニトロバクター(Nitrobacter)属などの亜硝酸酸化菌により、 $\text{NO}_2 - \text{N}$ を硝酸性窒素($\text{NO}_3 - \text{N}$)に酸化し、最後に、嫌気性条件下で脱窒菌によって、 $\text{NO}_3 - \text{N}$ を窒素(N_2)ガスに還元する窒素除去反応である。
- [0005] しかしながら、代表的な硝化・脱窒法である硝化液循環硝化脱窒法や A_2O 法では、総窒素除去率が最大80%程度にとどまっている。一方、高い総窒素除去率が期待できる三段法では、従属栄養性脱窒菌を用いるため、外部からメタノールなどの炭素

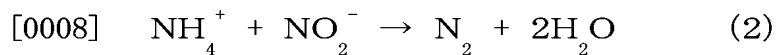
源の供給が必要であり、コストアップになる。以上の点から、従来の硝化・脱窒法に代わる経済的な窒素除去反応の構築が求められている。

[0006] 近年、グラーフ (Graaf) らによって、 $\text{NH}_4 - \text{N}$ と $\text{NO}_2 - \text{N}$ とを N_2 ガスに還元することができる嫌気性の独立栄養性脱窒菌、いわゆるアナモックス菌が発見された。この菌を利用したアンモニア性窒素除去反応は、アナモックス (Anammox) 反応と呼ばれており、従来の硝化・脱窒法よりも高い総窒素除去率を得ることができる。また、従来の脱窒菌が従属栄養性であることに対して、この菌は独立栄養性である。したがって、炭素源の供給が不要となり、経済的である。

[0007] アナモックス反応を廃水の窒素除去反応に利用するには、まず、好気性の独立栄養性アンモニア酸化細菌によって、廃水中に存在する NH_4^+ のモル数の内、半量を NO_2^- に酸化させる必要がある。この亜硝酸化反応は下記式 (1) で表される。



次に、嫌気条件下において、独立栄養性脱窒菌によって、廃水中に残存する NH_4^+ および亜硝酸化反応 (式 (1)) で生成した NO_2^- から、下記式 (2) で表されるアナモックス反応が起こる。



このように、独立栄養性アンモニア酸化細菌を利用した亜硝酸化反応および独立栄養性脱窒菌を利用したアナモックス反応によって、廃水中の NH_4^+ を最終的に N_2 ガスとして除去することができる。

しかしながら、これまで実用化されたアナモックス反応は数例にすぎない。その原因として、(1) 独立栄養性脱窒菌は生育速度が非常に遅いこと、(2) アナモックス反応を速やかに進行させるためには、 $\text{NH}_4 - \text{N}$ と $\text{NO}_2 - \text{N}$ とを等モル量存在させることが必要であるが、この制御が難しいことのほか、(3) 好気性の菌および嫌気性の菌を利用するため、亜硝酸化反応槽および脱窒反応槽の少なくとも2槽が必要であり、装置が大掛かりになることが挙げられる。また、(3) に関して、亜硝酸化反応およびアナモックス反応を単一の反応槽内において一段で行うためには、好気条件および嫌気条件を制御しなければならないという問題があった。

[0009] たとえば、特許文献1には、液相中の $\text{NH}_4 - \text{N}$ の約半量を $\text{NO}_2 - \text{N}$ に酸化し、さら

に無酸素状態で微生物群と接触させることで、液相中の $\text{NH}_4\text{-N}$ と $\text{NO}_2\text{-N}$ とを N_2 ガスに変換して系外に除去する方法が開示されている。

しかしながら、液相中の $\text{NH}_4\text{-N}$ の約半量を酸化させ、その全てを $\text{NO}_2\text{-N}$ にする条件の制御が困難であると共に、この反応では、亜硝酸化工程および脱窒工程の2つの工程が必要であるという問題がある。

[0010] 特許文献2には、窒素除去反応を単一の反応槽内において進ませることが開示されている。すなわち、反応槽内を好気性条件にすることで、独立栄養性硝化菌および独立栄養性脱窒菌が共存する第1脱窒工程で、部分的に脱窒反応を行う処理方法が開示されている。この方法では、次いで、嫌気性条件下で独立栄養性脱窒菌が存在する第2脱窒工程で、さらに脱窒反応を行う。

[0011] しかしながら、この第1脱窒工程では、反応槽内を好気性条件にするため、好気性の硝化菌の作用が阻害されと考えられる。また、好気性条件は、嫌気性の独立栄養性窒素菌の生育および活動に悪影響を与えかねない。これらのことから、処理の負荷を大きく取れないという問題がある。

特許文献3には、亜硝酸化反応およびアナモックス反応を単一の反応槽内において一段で行うために、独立栄養性脱窒菌群の表面が独立栄養性アンモニア酸化細菌群によって覆われた生物汚泥を形成することが開示されている。上記の両菌群を含む生物汚泥を粒状のスポンジ担体に担持させると、担体表面は好気性となるため独立栄養性アンモニア酸化細菌群が増殖し、担体内部は嫌気性となるため独立栄養性脱窒菌群が増殖する。このように自然に菌群のすみわけが見られる。

[0012] 窒素除去反応において、廃水中の溶存酸素はスポンジ担体中に拡散するが、この溶存酸素は、担体表面に存在する独立栄養性アンモニア酸化細菌の亜硝酸化反応によって消費される。これによって、担体内部まで溶存酸素が拡散することはなく、担体内部は嫌気条件が保たれ、独立栄養性脱窒菌によるアナモックス反応が起こるとされている。

しかしながら、生物汚泥を担持した粒状のスポンジは廃水の流れにのって移動するため、廃水中の酸素濃度は処理工程でほとんど変わらない。したがって、過剰な酸素供給下では、表面に存在する独立栄養性アンモニア酸化細菌の亜硝酸化反応に

よって消費しきれない酸素が担体内部にまで拡散し、嫌気性の独立栄養性脱窒菌の増殖が阻害される。このため、粒状のスポンジ担体を用いた窒素除去反応においては、供給する酸素含有ガス量を制限しなければならないという問題があった。

[0013] また、特許文献4には、pHが7.2以下で、かつ通気を制御した条件下で、 $\text{NH}_4\text{-N}$ をアンモニア酸化細菌で酸化処理する第1工程と、 $\text{NH}_4\text{-N}$ と酸化生成物とを脱窒菌で N_2 に変換する第2工程とからなるアンモニア含有廃水の処理方法が開示されている。さらに、第1および第2工程を単一のバイオリアクタ内で同時に行うために、バイオリアクタ内でアンモニア酸化細菌および脱窒菌を固形相に存在させ、アンモニア酸化細菌を実質的に固形相の外側の好気部分に存在させ、脱窒菌を実質的に固形相の内側の嫌気部分に存在させる方法が開示されている。

[0014] しかしながら、第1および第2工程を単一のバイオリアクタ内で行う際に、酸素の供給量を制限している。このため、特許文献2の処理方法と同様に、好気性のアンモニア酸化細菌による反応が迅速に進行しないと考えられる。また、微量の溶存酸素の存在は、嫌気性の脱窒菌の増殖、活動に悪影響を与えかねないため、廃水処理の負荷を大きくできないという問題がある。また、ここでは、固形相として、バイオフィルムを支承する粒状または不動キャリアを用いることは記載されているが、具体的な実施例は開示されていない。

[0015] このように、独立栄養性アンモニア酸化細菌および独立栄養性脱窒菌を付着により固定化した処理材を用いて、酸素の供給量を制限せず、廃水中の溶存酸素濃度が高い条件下であっても、効率的かつ経済的に亜硝酸化反応およびアナモックス反応を進行させることのできるアンモニア含有廃水の処理方法が求められている。

特許文献1:特開2001-37467号公報

特許文献2:特開2003-126888号公報

特許文献3:特開2001-293494号公報

特許文献4:特表2001-506535号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0016] 本発明は、上記のような従来技術に伴う問題を解決しようとするものであって、特定

のアンモニア処理材と、アンモニア含有廃水とを接触させて、廃水中のアンモニアを窒素ガスとして連続的に除去するアンモニア含有廃水の処理方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0017] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、特定のアンモニア処理材と、溶存酸素濃度が高いアンモニア含有廃水とを接触させることにより、アンモニア含有廃水を効率的に処理できる方法を見出した。

すなわち、本発明のアンモニア含有廃水の処理方法は、
繊維またはフィラメントで構成される網状物、不織布または織布からなり、支持体に装着された長尺状担体に、独立栄養性脱窒菌を含む菌群と独立栄養性アンモニア酸化細菌を含む菌群とからなる複合菌群が付着固定化されたアンモニア処理材と、
溶存酸素濃度が0.5mg/L以上のアンモニア含有廃水と
を接触させて、該廃水中のアンモニアを窒素ガスとして連続的に除去することを特徴とする。

[0018] 前記繊維またはフィラメントに、独立栄養性脱窒菌を含む菌群が付着固定化され、該独立栄養性脱窒菌を含む菌群の外面に、独立栄養性アンモニア酸化細菌を含む菌群が付着固定化されていることが好ましい。

前記複合菌群が、独立栄養性アンモニア酸化細菌を含む菌群の内部に独立栄養性脱窒菌を含む菌群が存在する複合菌群であることが好ましい。

[0019] 前記アンモニア処理材と前記アンモニア含有廃水とを一段で接触させることが好ましい。

前記アンモニア含有廃水に空気を供給しながら、前記アンモニア処理材と該アンモニア含有廃水とを接触させることが好ましい。

反応槽内周縁部に前記アンモニア処理材を配設し、該反応槽に前記アンモニア含有廃水を供給し、該反応槽の底部中央部から空気を供給して、溶存酸素濃度を0.5mg/L以上とすることが好ましい。

[0020] 前記反応槽の底部中央部から空気を供給して、該反応槽内中央部に上向きの廃水流れを形成し、該反応槽内周縁部に下向きの廃水流れを形成することが好ましい。

。

前記反応槽内中央部に、空気ガイド筒を、その下部開口部が反応槽底面に対面するように、前記反応槽底部から離間して配設し、該空気ガイド筒の下部開口部から空気を供給して、該反応槽内中央部に上向きの廃水流れを形成することが好ましい。

。

[0021] 前記長尺状担体の長手方向が、前記反応槽の底面に対して垂直に配置されていることが好ましい。

前記繊維またはフィラメントが、ポリアクリル繊維またはポリアクリルフィラメントであることが好ましい。

前記長尺状担体の径に対する長さの比が、3以上であることが好ましい。

[0022] 前記独立栄養性アンモニア酸化細菌群が、5mm以上の厚みで付着固定化されていることが好ましい。

反応槽内の前記アンモニア含有廃水は、

BOD濃度が20mg/L以下であり、

温度が30～40℃であり、あるいは

pHが7.4～8.0であることが好ましい。

発明の効果

[0023] 本発明によれば、独立栄養性アンモニア酸化細菌および独立栄養性脱窒菌を特定の長尺状担体に付着により固定化した処理材によって、廃水中の溶存酸素濃度が高い条件下であっても、効率的かつ経済的に亜硝酸化反応およびアナモックス反応を進行させることが可能なアンモニア含有廃水処理方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]図1は、本発明の実施例で用いたポリアクリル製網状物の外観写真である。

[図2]図2は、本発明の実施例で用いた反応装置の概略図である。

[図3]図3は、本発明の実施例で用いた反応槽内のアンモニア処理材の外観写真である。

[図4]図4は、本発明の実施例における連続処理中の流出廃水の各態窒素濃度を測定したグラフである。

[図5]図5は、本発明の実施例における連続処理中の流出廃水の窒素除去率を示したグラフである。

[図6]図6は、本発明の実施例における流出廃水の各態窒素濃度を測定したグラフである。

[図7]図7は、本発明の実施例における流出廃水の窒素除去率を示したグラフである。

[図8]図8は、本発明の実施例における流出廃水の $\text{NH}_4\text{-N}$ 除去率を示したグラフである。

[図9]図9は、本発明の実施例における反応槽内の廃水の溶存酸素(DO)濃度を示したグラフである。

[図10]図10は、本発明の実施例における反応槽内の廃水のpHを示したグラフである。

[図11]図11は、本発明の実施例において反応槽内に生育した菌群のFISH法による顕微鏡写真の1例である。

[図12]図12は、本発明の実施例において反応槽内に生育した菌群の共焦点レーザー顕微鏡写真の1例である。

[図13]図13は、本発明の実施例において反応槽内に生育した菌群の共焦点レーザー顕微鏡写真の1例である。

[図14]図14は、本発明の実施例における流出廃水の $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度および窒素除去率を測定したグラフである。

[図15]図15は、本発明の実施例における流出廃水の各態窒素濃度を測定したグラフである。

[図16]図16は、本発明の実施例における $\text{NH}_4\text{-N}$ 供給量および流出廃水の窒素除去量を示したグラフである。

[図17]図17は、本発明の実施例における流出廃水の各態窒素濃度を測定したグラフである。

[図18]図18は、本発明の実施例における流出廃水の窒素除去率を示したグラフである。

符号の説明

- [0025] 1: 反応槽、
2: アンモニア処理材、
3: 廃水、
4: 廃水供給口、
5: 空気供給口、
6: 空気ガイド筒、
7: 処理液排出口、
8: pH調節機、
9: 温度調節機、
10: 上面空気相、
11: 支持体、
12: 廃水流れ

発明を実施するための最良の形態

[0026] 以下、本発明のアンモニア含有廃水処理方法について詳細に説明する。

1. アンモニア処理材

本発明に用いられるアンモニア処理材では、繊維またはフィラメントで構成される網状物、不織布または織布からなる長尺状担体に、菌群が付着により固定化されている。

[長尺状担体]

本発明に用いられる長尺状担体は、網状物、不織布または織布から構成されている。

[0027] 上記網状物の一例を図1に示す。この網状物は特殊編み組織の立体構造からなり、フィラメントによって骨格が形成されている。この骨格内に、吸水性が高く嵩高いポリマーの糸を均一に分散するように編みこんである。この網状物は空隙率が高く、嵩高いため、これを重ね合わせることで所望の体積の長尺状担体を得ることができる。また、編物であるため伸縮性が高く、上記網状物を縮めた形で枠体などの支持体に充填することも可能であり、担体の充填密度を容易に制御することができる。

- [0028] 上記網状物を構成する繊維またはフィラメントとしては、金属、ポリマー、やし、しゅろなどからなる繊維またはフィラメントが挙げられるが、伸縮性、耐久性に優れること、軽量であることおよび安価なことからポリマー製のフィラメントが好ましい。このようなポリマー製のフィラメントとしては、たとえば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミドまたはポリアクリルなどからなるフィラメントを挙げることができる。これらの中では、水との親和性が最も高く、上記菌群の付着による固定化能力にも優れるため、ポリアクリルが最も好ましい。
- [0029] 具体的には、上記網状物としては、ポリアクリルフィラメントからなる網状体（商品名 バイオフィックス、エヌイーティ社製）が好ましい。
- 上記不織布は、ポリマーを溶融後、小口径のノズルから噴出させた、繊維またはフィラメントを分散させ、固定させることにより得られる。好ましくは均一密度の布状体になるよう分散させ、固定させる。
- [0030] このような不織布を構成する繊維またはフィラメントの材質としては、たとえば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、ポリアクリルなどを挙げることができる。これらは、機械的強度、耐薬品性、耐久性に優れており、軽量かつ安価であることから好ましい。これらの中では、成形性、強度に優れること、および繊維径が小さいことから、ポリエステルまたはポリプロピレンがより好ましく、微生物の付着による固定化能力に優れることから、ポリエステルからなる不織布（たとえば日本バイリーン社製）が最も好ましい。
- [0031] この不織布は厚さが5mm以上であり、かついくつもの不織布シートを中央部で交差接合し、断面が菊花状の嵩高い構造体として用いることが好ましい。
- 上記織布は、繊維またはフィラメントを織ることによって得られる。
- このような織布を構成する、繊維またはフィラメントの材質としては、たとえば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、ポリアクリルなどを挙げることができる。
- [0032] 上記長尺状担体として、上記の網状物、不織布または織布を用いることは、これらが適度な空隙率を有するため好ましい。適度な空隙率を有するために、上記菌群の付着による固定化能力に優れるため、廃水処理の効率を高めることができる。さらに

は、上記菌群内部への廃水の拡散による移動量と、担体上の菌量とのバランスが良好であり、好気性領域と嫌気性領域が良好に保たれる。

- [0033] 上記網状物、不織布または織布からなる長尺状担体は、支持体に装着されている。上記支持体としては、反応槽内に設けられた支持棒、枠体、剛性を有する網、多孔体、仕切板、筒状体などが挙げられる。

上記長尺状担体は、形状安定性に優れた高剛性の中空の枠体に収納・固定することが好ましい。この枠体に収納・固定することにより、上記網状物、不織布または織布の形状が安定するとともに、長尺状担体の反応槽内への出し入れも容易になる。

- [0034] このような支持体の材質としては、金属またはポリマーを用いることができるが、腐食しないことからポリマーが好ましい。支持体として使用されるポリマーとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、不飽和ポリエステル、ポリアミド、ABS樹脂などを挙げることができる。

上記長尺状担体の径および長さは、特に制限されないが、アンモニア処理材と溶存酸素濃度の高い廃水との接触を良好にするために、上記径に対する上記長さの比は、3以上、好ましくは5以上、さらに好ましくは10であることが望ましい。長尺状担体の径とは、長尺状担体が円柱の場合は直径を指し、直方体の場合は短径を指す。極端に径が小さい場合は、独立栄養性脱窒菌群の存在する部位の嫌気条件が保たれず、独立栄養性脱窒菌群の活動が阻害されるため好ましくない。

[アンモニア処理材]

本発明に用いられるアンモニア処理材は、上記長尺状担体に、独立栄養性脱窒菌を含む菌群(以下、独立栄養性脱窒菌群ともいう。)と独立栄養性アンモニア酸化細菌を含む菌群(以下、独立栄養性アンモニア酸化細菌群ともいう。)とからなる複合菌群が付着により固定化された処理材である。

- [0035] より具体的には、上記繊維またはフィラメントに、独立栄養性脱窒菌群が付着により固定化され、該独立栄養性脱窒菌群の外面に、独立栄養性アンモニア酸化細菌群が付着により固定化されていることが好ましい。また、上記両菌群は、独立栄養性アンモニア酸化細菌を含む菌群の内部に独立栄養性脱窒菌を含む菌群が存在する複合菌群を形成し、この複合菌群が、上記繊維またはフィラメントに付着により固定化さ

れていることが好ましい。この複合菌群中で、上記独立栄養性脱窒菌群は、多数分散して存在していてもよい。特に、独立栄養性脱窒菌群からなる芯部と独立栄養性アンモニア酸化細菌群からなる鞘部とから構成される芯鞘構造を形成していることが好ましい。

[0036] 上記アンモニア処理材には、独立栄養性アンモニア酸化細菌および独立栄養性脱窒菌の2種の菌のみでなく、硝化菌等の他の菌、他の生物または非生物などが存在していてもよい。1つの上記菌群は、単一の菌からなるものであっても、2種以上の菌、他の生物または非生物を含むものであってもよい。

上記の付着により固定化された独立栄養性アンモニア酸化細菌群および独立栄養性脱窒菌群の形状は、特に限定されないが、たとえば、直方体状、円柱状、多角柱状、これらの形状の一部をなす形状、不定形状などを挙げることができる。これらの中では、円柱状、または六角柱などの多角柱状であることが好ましい。

[0037] 本発明においては、付着により固定化された独立栄養性アンモニア酸化細菌群が、少なくとも5mm以上、好ましくは10mm以上、さらに好ましくは20mm以上の厚みで存在することが望ましい。独立栄養性アンモニア酸化細菌群が上記の厚みで存在すると、独立栄養性脱窒菌群の存在する部位が嫌気条件に保たれるため好ましい。

また、本発明においては、独立栄養性アンモニア酸化細菌群および独立栄養性脱窒菌群の合計の厚みが、10mm以上であることが好ましい。

[0038] 上記菌群は、菌自身が生育して形成されるため、担体上での密度は通常制御することはできず、菌密度が高くなると、好気性領域と嫌気性領域とのバランスが崩れ、処理効率が低下することがある。しかし、長尺状担体として、網状物、不織布または織布を使用すると、菌密度が適度に保たれ、処理効率の低下を防ぐことができる。

本発明に用いられるアンモニア処理材を製造する好ましい方法を以下に示す。最初に、上記支持体に装着された上記長尺状担体に、独立栄養性アンモニア酸化細菌群および独立栄養性脱窒菌群を含む汚泥を付着により固定化する。この状態で、アンモニア含有廃水を供給し、独立栄養性アンモニア酸化細菌群による亜硝酸化反応を継続する。これにより、上記独立栄養性アンモニア酸化細菌群の内部に独立栄養性脱窒菌群が形成される。

- [0039] 以下の方法も好ましく用いられる。まず、溶存酸素濃度が 0mg/L または 0mg/L に近い、水または廃水中に、独立栄養性脱窒菌群を含む汚泥を分散させる。次いで、あらかじめ上記支持体に装着された上記長尺状担体を配設した反応槽に、上記の汚泥を分散させた水または廃水を供給し、独立栄養性脱窒菌群を付着により固定化する。上記の水または廃水を供給する際、酸素を含まない窒素などのガスの供給によって、または攪拌装置で攪拌することによって、上記の水または廃水を循環させる。最後に、独立栄養性アンモニア酸化細菌群を含む汚泥を分散させた水または廃水を、上記と同様の方法で循環させながら供給し、上記独立栄養性脱窒菌群の外面に、独立栄養性アンモニア酸化細菌群を付着により固定化する。
- [0040] 上記独立栄養性脱窒菌群の付着による固定化に使用する、上記のアンモニア含有廃水、および上記の水または廃水に、無機塩を添加することは、上記独立栄養性脱窒菌の生育速度が向上するため好ましい。上記の無機塩としては、たとえば、塩化カリウム、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化亜鉛、塩化第一鉄、塩化第二鉄、硫酸カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸鉄、EDTA、またはこれらの混合物などが挙げられる。上記の無機塩を配合するために、安価であることから、海水を利用してもよい。
- [0041] 上記独立栄養性脱窒菌の生育速度を顕著に向上させるためには、これら無機塩の配合量は $0.1\sim 5\text{g/L}$ の範囲にあることが好ましい。
- [アンモニア含有廃水]
- 本発明のアンモニア含有廃水処理方法では、上記のアンモニア処理材とアンモニア含有廃水とを接触させる。
- [0042] 本発明に用いられるアンモニア含有廃水としては、 $\text{NH}_4\text{-N}$ を多く含有する、産業上または生活上の廃水であれば、特に限定されないが、たとえば消化脱離水、汚泥の脱水濾液、し尿二次処理水、畜産廃液、畜産廃液メタン発酵処理水、ごみ浸出水、工場、発電所等の脱硝排水などが挙げられる。好ましくは、 $\text{NH}_4\text{-N}$ を多く含有する廃水であって、かつ有機物を活性汚泥法などで一次処理し、生物学的酸素要求量(BOD)濃度が 300mg/L 以下であるC/N比の低い廃水が望ましい。上記アンモニア含有廃水のBOD濃度は、より好ましくは 20mg/L 以下、最も好ましくは 10mg/L

以下であることが望ましい。

2. 廃水の処理方法

[アンモニア含有廃水の処理方法]

本発明のアンモニア含有廃水の処理方法においては、上記のアンモニア処理材と、溶存酸素濃度が高いアンモニア含有廃水とを接触させて、廃水中の $\text{NH}_4\text{-N}$ を最終的に N_2 ガスとして連続的に除去する。

- [0043] 上記接触においては、反応槽を用いることが好ましい。本発明に用いる反応槽の形状としては、従来から反応槽として使用されている形状である、高さ方向に縦長の円筒状であることが好ましい。また、上記反応槽の断面形状を、たとえば、三角形、四角形、五角形、六角形等の多角形状などにすることもできる。これらの形状の中では、断面形状が円形に近く、また廃水の処理反応の集積効率が高いため、六角形が最も好ましい。廃水処理の効率化を図るために、たとえば内部に隔壁を多数設け、蜂の巣状にすることもできる。
- [0044] 本発明に用いる反応槽を用いた処理工程としては、廃水が単一の反応槽で処理される一段工程からなっているとしても、廃水が複数の反応槽を経由して処理される多段工程からなっているともよい。多段工程では、処理速度を上げること、および高い総窒素除去率を得ることができる。単一の反応槽で、独立栄養性アンモニア酸化細菌を利用した亜硝酸化反応および独立栄養性脱窒菌を利用したアナモックス反応が共に行われることが好ましい。また、多量の廃水を処理するため、または反応槽の修理点検時でも処理を継続するため、複数の反応槽を並列に配設することもできる。
- [0045] 以下、図2に示した反応装置の概略図を用いて、本発明のアンモニア含有廃水の処理方法を詳しく説明する。この反応槽1には、上記支持体11に装着された上記アンモニア処理材2が配設されている。上記アンモニア処理材2は、1つであっても、複数であってもよい。上記アンモニア処理材2は、反応槽内周縁部に配設されることが好ましい。上記反応槽内周縁部とは、反応槽1の外壁と中心の距離に対して、反応槽1の外周から内側に70%の範囲、好ましくは90%の範囲をいう。
- [0046] 上記アンモニア含有廃水3は、廃水供給口4から供給される。処理後の廃水3は、処理液排出口7から排出される。供給された廃水3が処理されることなく排出される、

いわゆる短絡を防ぐため、廃水供給口4と処理液排出口7との間には、反応槽1の底部のみ連通している隔壁(図示せず)が設けられていることが好ましい。

上記廃水3は連続的に供給することができる。供給量は、廃水処理の条件によって適宜設定されるが、高い総窒素除去率を得るため、一般には $0.1 \sim 1 \text{ kg-NH}_4\text{-N} / \text{m}^3 / \text{日}$ の範囲であることが好ましい。ここで、kgは供給される廃水中の $\text{NH}_4\text{-N}$ の総量、 m^3 は反応槽の容量を表す。

[0047] 上記反応槽1に供給された廃水3は、反応槽1内で、上記長尺状担体に菌群が付着により固定化されたアンモニア処理材2と接触して、窒素除去反応が進行する。具体的には、まず、廃水3中の $\text{NH}_4\text{-N}$ は、付着により固定化された独立栄養性アンモニア酸化細菌群によって亜硝酸化され、 $\text{NO}_2\text{-N}$ となる。次に、廃水3中に残存する $\text{NH}_4\text{-N}$ および生成された $\text{NO}_2\text{-N}$ は、付着により固定化された独立栄養性脱窒菌群によって、 N_2 ガスに変換される。このように、廃水3中の $\text{NH}_4\text{-N}$ が N_2 ガスとして連続的に除去される。

[0048] 本発明の廃水処理は、好気性条件下、すなわち上記反応槽1内の廃水3に酸素が溶存している状態で、好ましくは空気を反応槽1内の廃水3中に供給しながら行う。上記空気のほかに、たとえば、酸素、酸素含有ガスなどが挙げられるが、好ましくは空気をを用いることができる。本発明において、「空気」は酸素、酸素含有ガスも含む。

上記空気は、好ましくは反応槽1の底部中央部から廃水3中に供給される。このため、上記反応槽1の底部中央部には、空気供給口5を設けておくことが好ましい。上記底部中央部とは、反応槽の外壁と中心の距離に対して、反応槽の中心から30%の範囲、好ましくは反応槽の中心から10%の範囲をいう。

[0049] 上記空気中の酸素は、反応槽1内での気泡の上昇に伴って、廃水3に溶解する。廃水3への酸素の溶解速度は遅いため、溶存酸素量を増大させるには、反応槽1の高さを高くする方法、供給する空気の径が小さいマイクロバブルを供給する方法、マイクロバブル発生装置を設けた予備槽を利用する方法などを採用することが好ましい。

上記空気の供給により、廃水3中の溶存酸素濃度は、 0.5 mg/L 以上、好ましくは 1.5 mg/L 以上、最も好ましくは 2.0 mg/L 以上であることが望ましい。溶存酸素濃

度をこの範囲に設定することで、好気性の独立栄養性アンモニア酸化細菌による亜硝酸化反応が迅速に進行する。溶存酸素濃度が極端に低い場合は、付着により固定された独立栄養性アンモニア酸化細菌が死滅するため、または独立栄養性アンモニア酸化細菌群の厚みが薄くなるため好ましくない。

[0050] 上記反応槽1内の廃水3は、循環流として、上記反応槽1内中央部に上向きの廃水流れ12と、反応槽1内周縁部に下向きの廃水流れ12とを形成することが好ましい。このためには、中央部に空気ガイド筒6を設け、空気を強制的に上向きに噴出し、曝気して、上記の廃水流れ12を形成することが好ましい。空気ガイド筒6の下部開口部は、上向きの廃水流れ12が形成できる程度に、反応槽1の底部中央部から離間していることが好ましい。たとえば、反応槽1の高さの10%離間していることができる。これにより、反応槽1内に好ましい廃水流れ12を形成することができ、上記反応槽1には廃水3を循環させるために攪拌装置を設ける必要はない。また、上記のような空気供給による廃水流れ12の方が、攪拌による強制流よりも、廃水処理中に、上記長尺状担体から上記独立栄養性アンモニア酸化細菌群および独立栄養性脱窒菌群が遊離することが少ないため好ましい。

[0051] また、上記長尺状担体の長手方向が、上記反応槽1の底面に対して垂直に配設されていることが好ましい。上記長尺状担体がこのように配設されていることは、上記空気を反応槽1内の廃水3中に供給しながら、または上記廃水流れ12を形成しながら廃水処理を行う際に、上記アンモニア処理材2と上記廃水3との接触が良好となり、高い総窒素除去率を達成できる。

[0052] 本発明の処理方法では、上記アンモニア処理材を使用すると共に、溶存酸素濃度が高い廃水に上記廃水流れを形成することで、より高い総窒素除去率を達成できる。この理由については、以下のように考えられる。上記菌群は、上記網状物からなり、上記支持体に装着された長尺状担体を構成するフィラメントなどに、付着により強く固定化されており、上記廃水流れを形成した場合であっても、上記菌群が上記担体から遊離することがなく、亜硝酸化反応およびアナモックス反応が効率的に進行すると考えられる。

[0053] また、上記網状物などは、適度な空隙率を有しており、上記菌群が付着により固定

化された網状物などを支持体に装着する際も、適度な充填密度を得ることができる。このため、付着により固定化された上記菌群の内部にまで廃水が入り込むことができる。また、廃水に強制的な攪拌を行わず、上記廃水流れによって廃水を循環させていることも、付着により固定化された上記菌群の内部にまで廃水が入り込むことを促進する。廃水中での酸素の移動速度は遅いこと、および付着により固定化された上記独立栄養性アンモニア酸化細菌群の亜硝酸化反応によって、廃水中の溶存酸素が消費されることから、廃水中の溶存酸素濃度が高い場合でも、上記独立栄養性脱窒菌群の存在する部位では嫌気条件が保たれる。一方、 $\text{NH}_4\text{-N}$ および亜硝酸化反応で生成した $\text{NO}_2\text{-N}$ は、付着により固定化された上記菌群の内部にまで容易に拡散することができ、上記独立栄養性脱窒菌群によるアナモックス反応が速やかに進行する。以上のように、本発明の処理方法によれば、高い総窒素除去率を達成できる。

[0054] 本発明の処理方法では、独立栄養性アンモニア酸化細菌および独立栄養性脱窒菌の2種の菌を併用するため、反応槽1内の廃水温度、すなわち菌による反応温度を制御することも、反応を促進するために好ましい。反応温度は通常 $15\sim 50^\circ\text{C}$ 、好ましくは $25^\circ\text{C}\sim 45^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $30^\circ\text{C}\sim 40^\circ\text{C}$ 、最も好ましくは $32^\circ\text{C}\sim 38^\circ\text{C}$ の範囲である。廃水温度をこの範囲にすることで、独立栄養性アンモニア酸化細菌および独立栄養性脱窒菌共に、活動が旺盛であり、反応を促進することができる。

[0055] 本発明の反応槽1では、反応槽1内の廃水温度を一定に保つため、自動温度調節機9が設けられていることが好ましい。

本発明の処理方法では、廃水3のpHを7.0～9.0、好ましくは7.4～8.0の範囲にすることが望ましい。pHをこの範囲にすることで、独立栄養性アンモニア酸化細菌および独立栄養性脱窒菌共に、活動が旺盛であり、反応を促進することができる。

[0056] この範囲に廃水3のpHを調整するために使用される無機化合物としては、たとえば、塩化アンモニウム、リン酸アンモニウム、亜硝酸カリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、亜硝酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムなどを挙げることができる。これらの中では、炭酸水素ナトリウムが最も好ましい。上記無機化合物は、水溶液の状態で反応槽1内に供給することが好ましい。

[0057] 上記反応槽1では、反応槽1内の廃水3のpHを測定することができ、かつそのpH測定値に合わせて、自動または手動で目的のpHに調節できることが好ましい。このために、反応槽1にはpH調節機8が設けられていることが好ましい。

本発明で用いる反応槽1における反応の進行状態は、主として反応槽1内への廃水供給量、反応槽1内の廃水温度、および反応槽1内の廃水3のpHなど操作条件を調節して制御する。このため、あらかじめ反応槽1内に供給する廃水3の状態、特に $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度を測定し、この値に合わせて、上記操作条件を調節することが好ましい。反応槽1には、処理後の廃水3の窒素濃度を一定レベル以下に保持するために、自動的に上記操作条件の調節ができる制御装置(図示せず)が設けられていることが好ましい。

[0058] 本発明の処理方法における廃水3の反応槽内平均滞留時間は、反応槽1の形状、廃水供給量などによって変化するが、一般に30分～30時間、好ましくは1～20時間、特に好ましくは、3～10時間である。上記反応槽内平均滞留時間をこの範囲にすることで、廃水3中の $\text{NH}_4\text{-N}$ は大部分 N_2 ガスに変換されて系外へと除去される。

本発明の処理方法によれば、処理前の上記廃水中に含まれていたN成分の5～10%程度は $\text{NO}_3\text{-N}$ として残存するが、 $\text{NH}_4\text{-N}$ の90%程度は N_2 ガスとして除去することができる。また、本発明の処理方法では、活性汚泥法のように菌群量が大幅に増加せず、余剰汚泥を頻繁に引きぬく必要がないため、連続処理が可能であり経済的である。

[0059] 以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[実施例]

なお、実施例における各項目の測定は、表1に示した方法で行った。

[0060] [表1]

測定項目	測定方法	備考
pH	ポータブル pH メーター (HACHEC20 pH/ISE Meter)	リアクタ内 pH 測定は NISSIN pH CONTROLLER NPH-690D で測定
ORP	白金電極法	セントラル化学 UK-2030 ポータブル ORP メーター
NH ₄ -N	OPP 法 インドフェノール法 (JIS K0102)	V-1100 日立レシオビーム分光光度計
NO ₂ -N	イオンクロマトグラフィー (TOA ION ANALYZER IA-100) および Colorimetric Method	東亜電波工業 ION ANALYZER LA-100 で測定 および NH ₄ -N と同じ
NO ₃ -N	イオンクロマトグラフィー および Ultraviolet Spectrophotometric Screening	東亜電波工業 ION ANALYZER LA-100 で測定 および NH ₄ -N と同じ
アルカリ度	総アルカリ度	下水試験方法
DO 濃度	隔膜電極法	HORIBA OM-51DO

[0061] ORP:酸化還元電位

NH₄-N:アンモニア性窒素

NO₂-N:亜硝酸性窒素

NO₃-N:硝酸性窒素

DO:溶存酸素

[参考例1]

[アンモニア処理材の製造例1]

(長尺状担体)

長尺状担体として、図1に示す形状のポリアクリルフィラメントからなる網状物(商品名バイオフィックス、エヌイーティ社製)を用いた。この網状物の特性を表2に示す。

[0062] 径が100mm、高さ330mmの長尺状の上記網状物を、縦110mm、横110mm、高さ330mmの支持体に装着した。

[0063] [表2]

アクリル製嵩高糸	
糸番手	2/10
糸長さ	23324 m/m ³
直径	2 mm
表面積	146.5 m ² /m ³

[0064] (反応装置)

反応装置の概略図を図2に示す。アクリル樹脂製で、高さ450mm、幅150mm、奥行き115mm、反応部の容積が5.43Lの容器を用いた。反応槽内周縁部に、長尺状担体8枚を支持体に装着して配設した。この長手方向は反応槽の底部に対して垂直に配設した。

(独立栄養性アンモニア酸化細菌群および独立栄養性脱窒菌群の付着による固定化)

発明者らが研究室において合成下水で長時間、フィルアンドドロー法で馴養している、独立栄養性アンモニア酸化細菌群を主として含有する硝化活性汚泥15gを水5Lに加え、混合浮遊物(MLSS)濃度約3000mg/Lとして用いた。硝化活性汚泥の馴養および連続亜硝酸化試験に用いた流入水培地の組成を表3に示す。

[0065] [表3]

成分	濃度
(NH ₄) ₂ SO ₄	10～100mg-N/l
KH ₂ PO ₄	13.6mg/l
C ₆ H ₁₂ O ₆	20mg-C/l

[0066] 上記硝化活性汚泥の水溶液(MLSS濃度約3000mg/L)を上記の反応槽内に

供給した。反応槽の底部中央部から空気を $1.7\text{mgO}_2/\text{L}$ で連続的に供給した。反応槽内のpHはpHコントローラ(NPH-690D)で、反応槽内の水温はサーモスタットで、それぞれ制御した。pHの調整は、濃度 0.5mol/L の NaHCO_3 溶液を自動的に投入して行った。上記硝化活性汚泥投入後、曝気による旋回流を与えた。約4時間で上記硝化活性汚泥は、上記長尺状担体にはほぼ付着により固定された。この結果を図3に示す。

[0067] 次に、流入水培地の $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度を $20\text{mg/L} \sim 100\text{mg/L}$ に段階的に増加させ、かつ平均滞留時間を12時間 \sim 6時間に段階的に短縮することにより、付着により固定化された上記硝化活性汚泥を、100日間馴養し、アンモニア処理材(A)を製造した。

このアンモニア処理材(A)を用いて、連続亜硝酸化試験を行ったところ、pH7.5、反応槽内水温 35°C 、平均滞留時間6時間が、最適条件であった。

[実施例1]

参考例1で製造したアンモニア処理材(A)を用いて、pH7.5、反応槽内水温 35°C 、平均滞留時間5時間で、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度 100mg/L のアンモニア含有廃水を供給して、40日間連続処理を行った。連続処理開始25日目に、表4の無機塩培地を投入した。

[0068] [表4]

成分	濃度
KCl	1400mg/l
NaCl	1000mg/l
CaCl_2	1900mg/l
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	2000g/l

[0069] 連続処理中の流出廃水中の $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ および $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の測定結果を図4に、窒素除去率(%)を図5に示す。連続処理開始25日目の無機塩培地投入後から、 $\text{NH}_4\text{-N}$ および $\text{NO}_2\text{-N}$ の濃度が減少し、窒素除去率が増加しており、アナ

モックス反応が進行したことがわかる。このことから、独立栄養性アンモニア酸化細菌群および独立栄養性脱窒菌群が付着により固定化されたことがわかる。

- [0070] 引き続き、そのまま廃水処理を110日間継続した。すなわち、40日間の上記連続処理と合わせて150日間連続して廃水処理を行った。廃水処理の条件は以下のとおりであった。

流入廃水の $\text{NH}_4\text{-N}$ の量: 100mg/L または 125mg/L

$\text{NH}_4\text{-N}$ 負荷量: $0.48\text{kg/m}^3/\text{日}$

平均滞留時間: 5~6時間

反応槽内の廃水温度: 35°C

流入廃水のpH: 7.5~7.7

空気の供給速度: 0.06vvm

処理後の廃水中の $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ および $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の測定結果を図6に、窒素除去率(%)を図7に、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 除去率(%)を図8に示す。また、廃水中のDOを図9に、流入廃水および流出廃水のpHを図10に示す。

- [0071] 最大窒素除去率は82%であった。連続処理開始直後は、流入廃水のpHは7.2前後、流出廃水のpHは7.7前後であった。しかし、連続処理開始から約50日後から、反応槽内のpHを調整しているにもかかわらず流出廃水のpHは8.0前後まで上昇した。これは、アナモックス反応が進行し、廃水中の $\text{NH}_4\text{-N}$ が除去されていることを示す。

(独立栄養性アンモニア酸化細菌群および独立栄養性脱窒菌群の顕微鏡写真)

上記連続処理使用後のアンモニア処理材(A)を一部採取した。これをFISH(fluorescence in situ hybridisation)法によって染色し、顕微鏡写真を撮影した。この結果を図11に示す。独立栄養性脱窒菌は赤色に染色され、独立栄養性アンモニア酸化細菌は緑色に染色された。

- [0072] 図12および13は、アンモニア処理材(A)の共焦点レーザー顕微鏡写真である。

FISH法による顕微鏡写真および共焦点レーザー顕微鏡写真から、アンモニア処理材(A)には、独立栄養性アンモニア酸化細菌群および独立栄養性脱窒菌群が担体上に共存していることが分かる。また、独立栄養性アンモニア酸化細菌群は、複合

菌群表面から0～5mmの範囲に存在し、独立栄養性脱窒菌群は、複合菌群表面から5～10mmの範囲に存在しており、それぞれ互いにすみわけがなされている。

(独立栄養性脱窒菌群の同定)

上記連続処理使用後のアンモニア処理材(A)から菌群を採取し、菌相の解析を行った。採取した細菌のDNAをPCR法で増幅し、生物学情報センター(NCBI)のホームページから相同性の検索を行った。その結果、本発明者らが以前見出したアナモックス菌KSU-1(AB057453.1)と100%および88%相同であった。

[実施例2]

廃水処理の条件を以下のとおりにしたほかは、実施例1と同様に廃水処理を行った。

[0073] 流入廃水の $\text{NH}_4\text{-N}$ 量: 240mg/L

$\text{NH}_4\text{-N}$ 負荷量: 0.58kg/m³/日

平均滞留時間: 6～10時間

反応槽内の廃水のDO濃度: 2～3mg/L

反応槽内の廃水温度: 32.5～35℃

流入廃水のpH: 7.5～8.0

空気の供給速度: 0.06～0.14vvm

処理後の廃水中の $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の測定結果および窒素除去率(%)を図14に示す。

[0074] 最大窒素除去率は80%であった。実施例1よりも、流入廃水の $\text{NH}_4\text{-N}$ 量およびDO濃度を増大したが、アナモックス反応が進行し、廃水中の $\text{NH}_4\text{-N}$ が除去されることが分かる。

[実施例3]

廃水処理の条件を以下のとおりにしたほかは、実施例1と同様に廃水処理を行った。

[0075] 流入廃水の $\text{NH}_4\text{-N}$ 量: 500mg/L

$\text{NH}_4\text{-N}$ 負荷量: 1.00kg/m³/日

平均滞留時間: 12時間

反応槽内の廃水のDO濃度:2~3mg/L

反応槽内の廃水温度:35℃

流入廃水のpH:7.5~7.8

空気の供給速度:0.10vvm

処理後の廃水中の $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ および $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の測定結果を図15に、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 供給量および処理後の廃水中の窒素除去量を図16に示す。

[0076] 最大窒素除去率は80%であった。実施例1および2よりも、流入廃水の $\text{NH}_4\text{-N}$ 量およびDO濃度を増大したが、アナモックス反応が進行し、廃水中の $\text{NH}_4\text{-N}$ が除去されることが分かる。

実施例1~3の結果から、ポリアクリルフィラメントで構成される網状物からなり、支持体に装着された長尺状担体に菌群が付着により固定化されたアンモニア処理材を用いて、上記廃水流れを形成しながら廃水処理を行うことで、高いDO濃度の廃水であっても、 $\text{NH}_4\text{-N}$ が除去されることが示された。

[参考例2]

[アンモニア処理材の製造例2]

(長尺状担体および反応装置)

高さ400mm、幅260mm、奥行き110mm、反応部の容積が8Lの容器を用いた場合は、アンモニア処理材の製造例1と同様にして、アンモニア処理材(B)を製造した。

(独立栄養性アンモニア酸化細菌群および独立栄養性脱窒菌群の付着による固定化)

独立栄養性脱窒菌群を含有する汚泥4gを水8Lに加え、MLSS濃度約500mg/Lとして用いた。独立栄養性アンモニア酸化細菌群を含有する汚泥20gを水8Lに加え、MLSS濃度約2500mg/Lとして用いた。

[0077] 上記独立栄養性脱窒菌群を含有する汚泥および上記独立栄養性アンモニア酸化細菌群を含有する汚泥の付着による固定化に用いた流入水培地の組成を表5に示す。

[0078] [表5]

成分	濃度 (mg/L)
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	236.0~472.0
KH_2PO_4	54.4
KHCO_3	125.1
$\text{Fe SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	9.0
EDTA	5.0
KCl	1.4
NaCl	1.0
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.4
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1.0

[0079] 上記独立栄養性脱窒菌群を含有する汚泥の水溶液 (MLSS濃度約500mg/L) を上記の反応槽内に供給した。反応槽の底部中央部から N_2 ガスを連続的に供給した。反応槽内のpHはpHコントローラ (NPH-690D) で、反応槽内の水温はサーモスタットで、それぞれ制御した。pHの調整は、濃度0.5mol/Lの NaHCO_3 溶液を自動的に投入して行った。約6時間で上記汚泥は、長尺状担体にほぼ付着により固定化された。

[0080] 次に、上記独立栄養性アンモニア酸化細菌群を含有する汚泥の水溶液 (MLSS濃度約2500mg/L) を上記の反応槽内に供給した。反応槽の底部中央部から空気を連続的に供給した。約6時間で上記汚泥は、長尺状担体にほぼ付着により固定化された。

このようにして、アンモニア処理材 (B) を製造した。

[実施例4]

参考例2で製造したアンモニア処理材 (B) を用いて、pH7.5、反応槽内水温35℃、平均滞留時間12時間で、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度50mg/Lのアンモニア含有廃水を供給して、14日間連続処理を行った。

[0081] 引き続き、そのまま廃水処理を66日間継続した。すなわち、上記の連続処理と合わ

せて80日間連続して廃水処理を行った。廃水処理の条件は以下のとおりであった。また、上記の連続処理開始から55日目に、上記独立栄養性脱窒菌群を含有する汚泥の水溶液をMLSS濃度約250mg/Lとして追加した。

流入廃水の $\text{NH}_4\text{-N}$ の量:100mg/Lまたは125mg/L

$\text{NH}_4\text{-N}$ 負荷量:0.5kg/m³/日

平均滞留時間:6時間

反応槽内の廃水のDO濃度:2~3mg/L

反応槽内の廃水温度:35℃

流入廃水のpH:7.4~7.8

空気の供給速度:0.055vvm

処理後の廃水中の $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ および $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の測定結果を図17に、窒素除去率(%)を図18に示す。

[0082] 最大窒素除去率は70%であった。アナモックス反応が進行し、廃水中のアンモニアが除去されることが分かる。

実施例4の結果から、ポリアクリルフィラメントで構成される網状物からなり、支持体に装着された長尺状担体に菌群が付着により固定化されたアンモニア処理材を用いて、上記廃水流れを形成しながら廃水処理を行うことで、独立栄養性アンモニア酸化細菌群および独立栄養性脱窒菌群を別々に付着により固定したアンモニア処理材を用いても、 $\text{NH}_4\text{-N}$ が除去されることが示された。

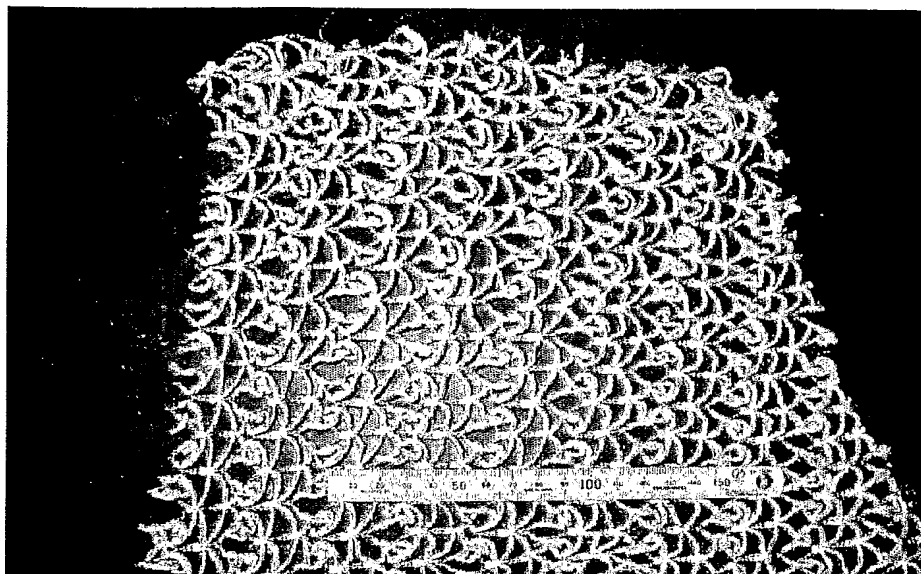
請求の範囲

- [1] 繊維またはフィラメントで構成される網状物、不織布または織布からなり、支持体に装着された長尺状担体に、独立栄養性脱窒菌を含む菌群と独立栄養性アンモニア酸化細菌を含む菌群とからなる複合菌群が付着固定化されたアンモニア処理材と、溶存酸素濃度が0.5mg/L以上のアンモニア含有廃水とを接触させて、該廃水中のアンモニアを窒素ガスとして連続的に除去することを特徴とするアンモニア含有廃水の処理方法。
- [2] 前記繊維またはフィラメントに、独立栄養性脱窒菌を含む菌群が付着固定化され、該独立栄養性脱窒菌を含む菌群の外面に、独立栄養性アンモニア酸化細菌を含む菌群が付着固定化されていることを特徴とする請求項1に記載のアンモニア含有廃水の処理方法。
- [3] 前記複合菌群が、独立栄養性アンモニア酸化細菌を含む菌群の内部に独立栄養性脱窒菌を含む菌群が存在する複合菌群であることを特徴とする請求項1に記載のアンモニア含有廃水の処理方法。
- [4] 前記アンモニア処理材と前記アンモニア含有廃水とを一段で接触させることを特徴とする請求項1～3に記載のアンモニア含有廃水の処理方法。
- [5] 前記アンモニア含有廃水に空気を供給しながら、前記アンモニア処理材と該アンモニア含有廃水とを接触させることを特徴とする請求項1～4に記載のアンモニア含有廃水の処理方法。
- [6] 反応槽内周縁部に前記アンモニア処理材を配設し、該反応槽に前記アンモニア含有廃水を供給し、該反応槽の底部中央部から空気を供給して、溶存酸素濃度を0.5mg/L以上とすることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のアンモニア含有廃水の処理方法。
- [7] 前記反応槽の底部中央部から空気を供給して、該反応槽内中央部に上向きの廃水流れを形成し、該反応槽内周縁部に下向きの廃水流れを形成することを特徴とする請求項6に記載のアンモニア含有廃水の処理方法。
- [8] 前記反応槽内中央部に、空気ガイド筒を、その下部開口部が反応槽底面に対面するように、前記反応槽底部から離間して配設し、該空気ガイド筒の下部開口部から

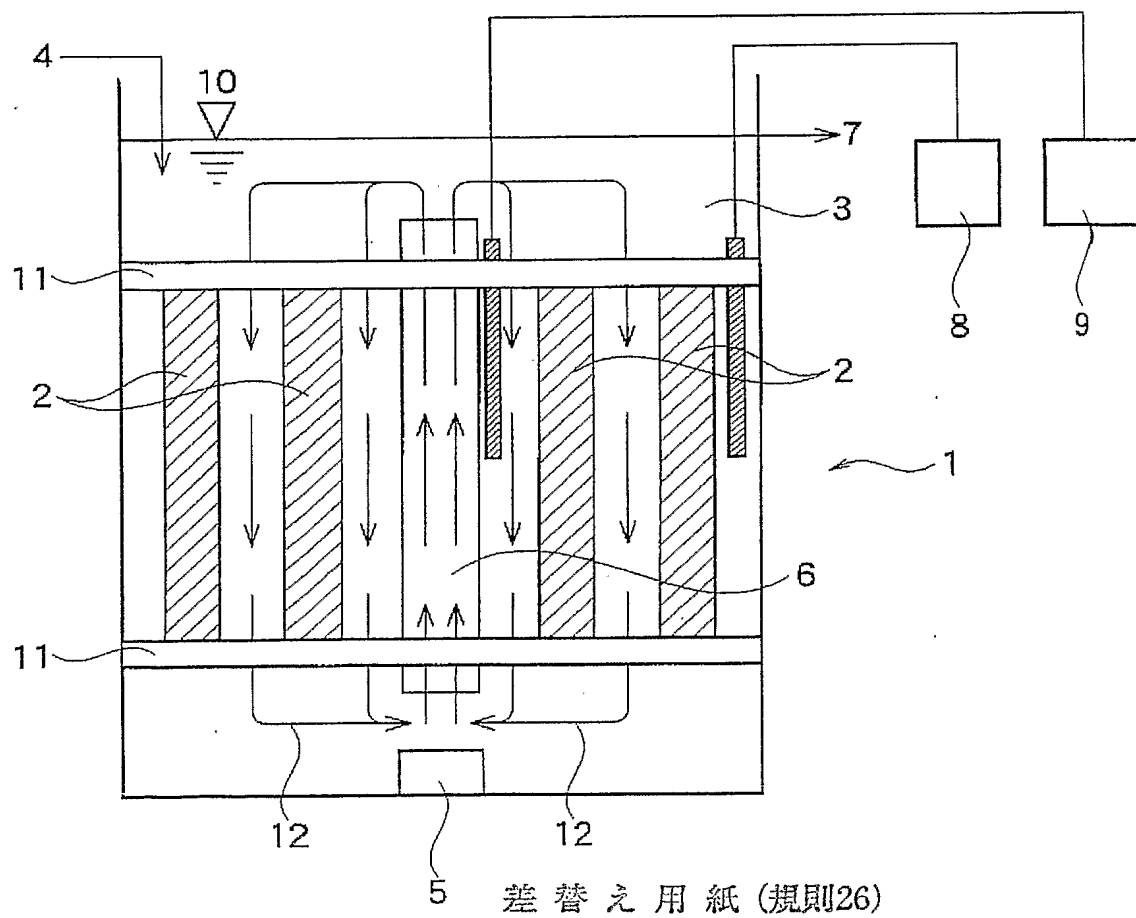
空気を供給して、該反応槽内中央部に上向きの廃水流れを形成することを特徴とする請求項7に記載のアンモニア含有廃水の処理方法。

- [9] 前記長尺状担体の長手方向が、前記反応槽の底面に対して垂直に配設されていることを特徴とする請求項6～8のいずれかに記載のアンモニア含有廃水の処理方法。
- [10] 前記繊維またはフィラメントが、ポリアクリル繊維またはポリアクリルフィラメントであることを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載のアンモニア含有廃水の処理方法。
- [11] 前記長尺状担体の径に対する長さの比が、3以上であることを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載のアンモニア含有廃水の処理方法。
- [12] 前記独立栄養性アンモニア酸化細菌を含む菌群が、5mm以上の厚みで付着固定化されていることを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載のアンモニア含有廃水の処理方法。
- [13] 反応槽内の前記アンモニア含有廃水のBOD濃度が20mg/L以下であることを特徴とする請求項1～12のいずれかに記載のアンモニア含有廃水の処理方法。
- [14] 反応槽内の前記アンモニア含有廃水の温度が30～40℃であることを特徴とする請求項1～13のいずれかに記載のアンモニア含有廃水の処理方法。
- [15] 反応槽内の前記アンモニア含有廃水のpHが7.4～8.0であることを特徴とする請求項1～14のいずれかに記載のアンモニア含有廃水の処理方法。

【図1】



【図2】

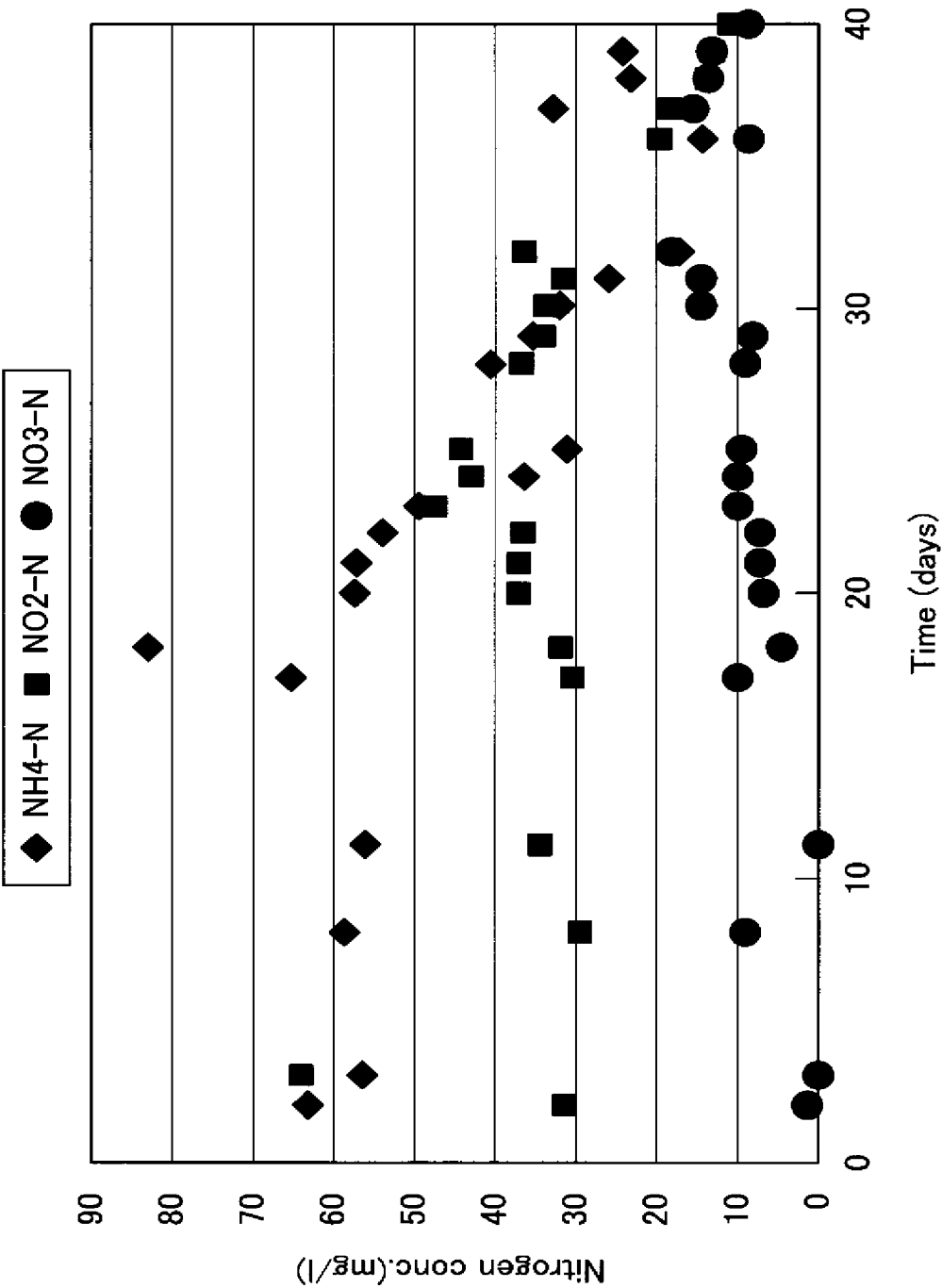


2/17

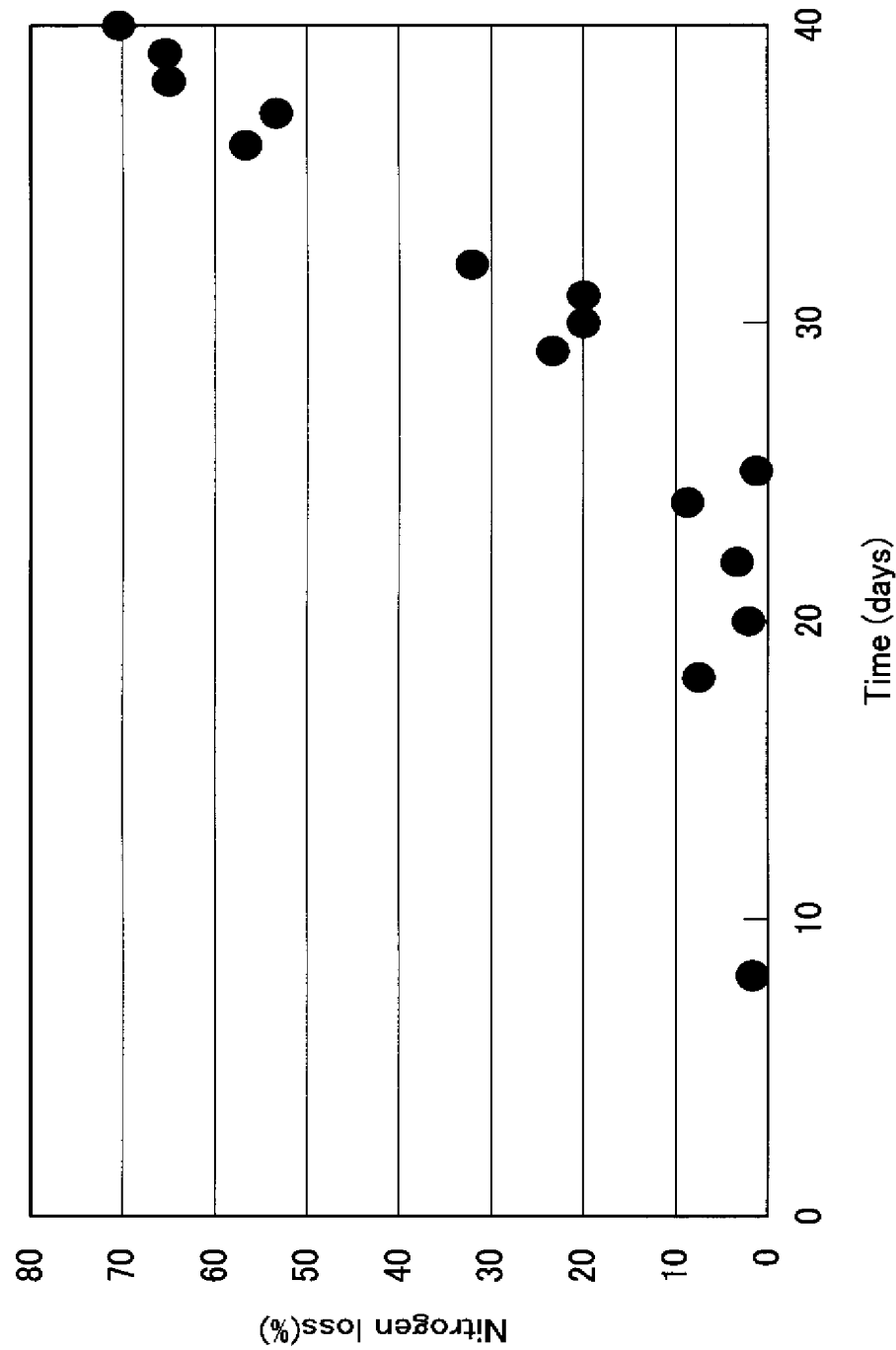
[図3]



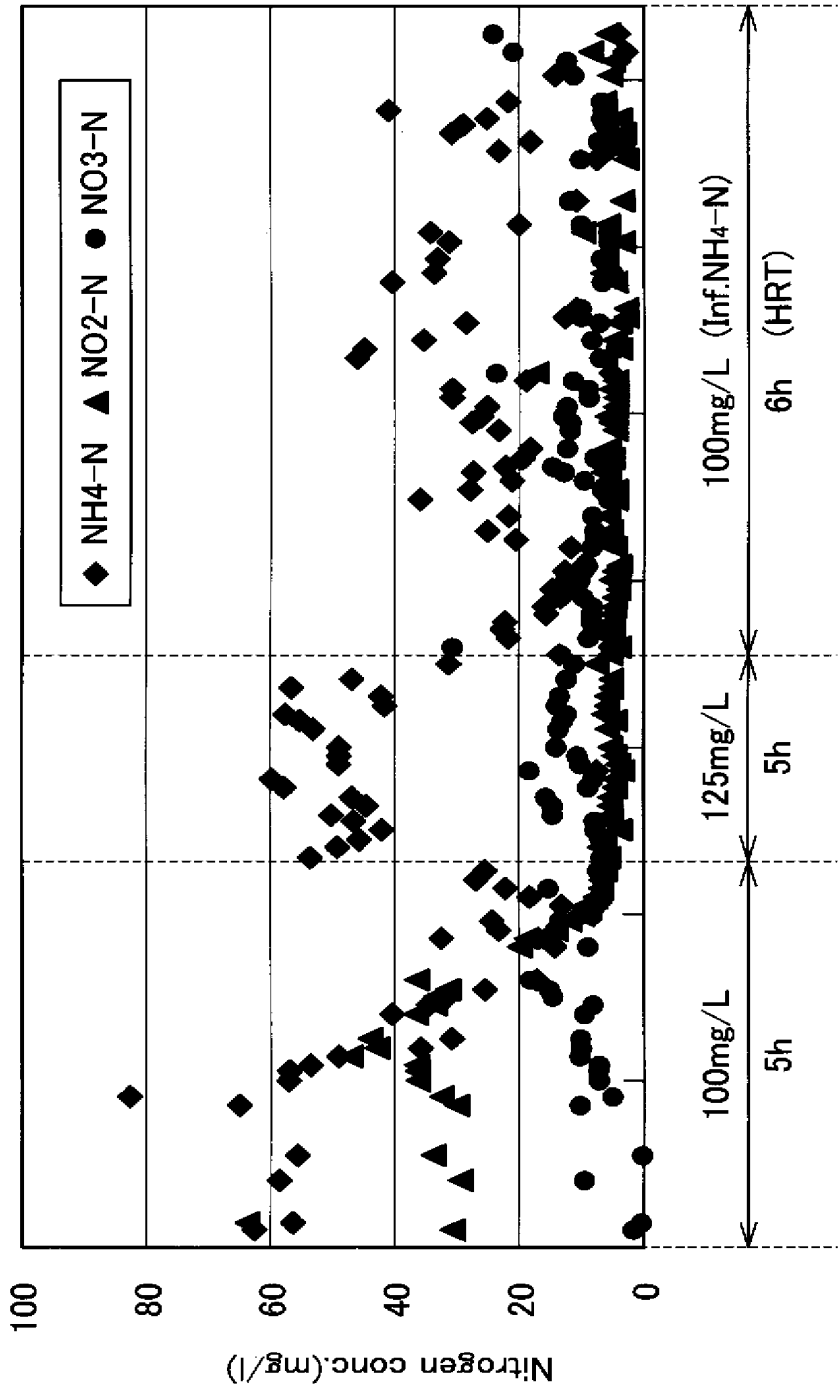
[図4]



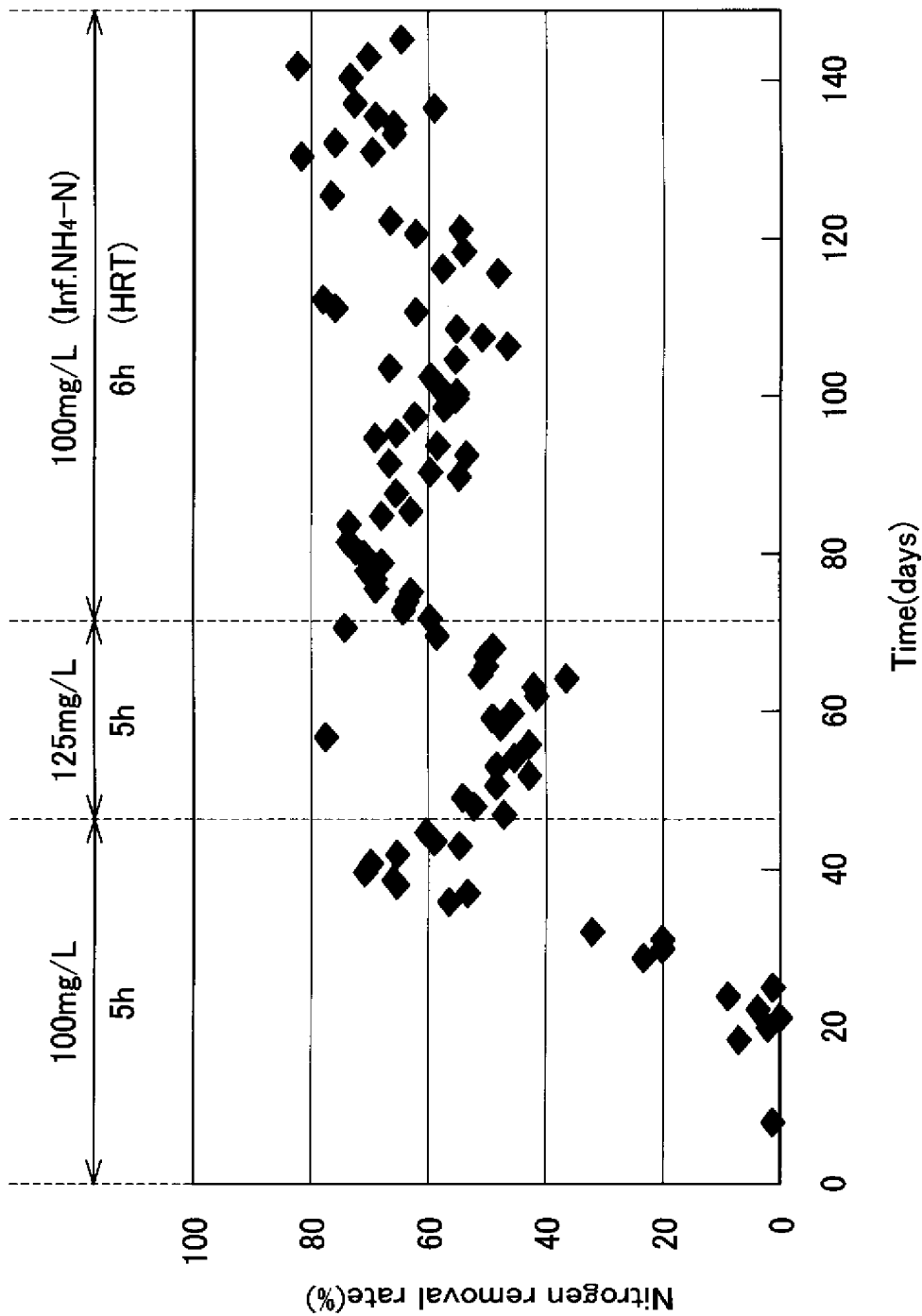
[図5]



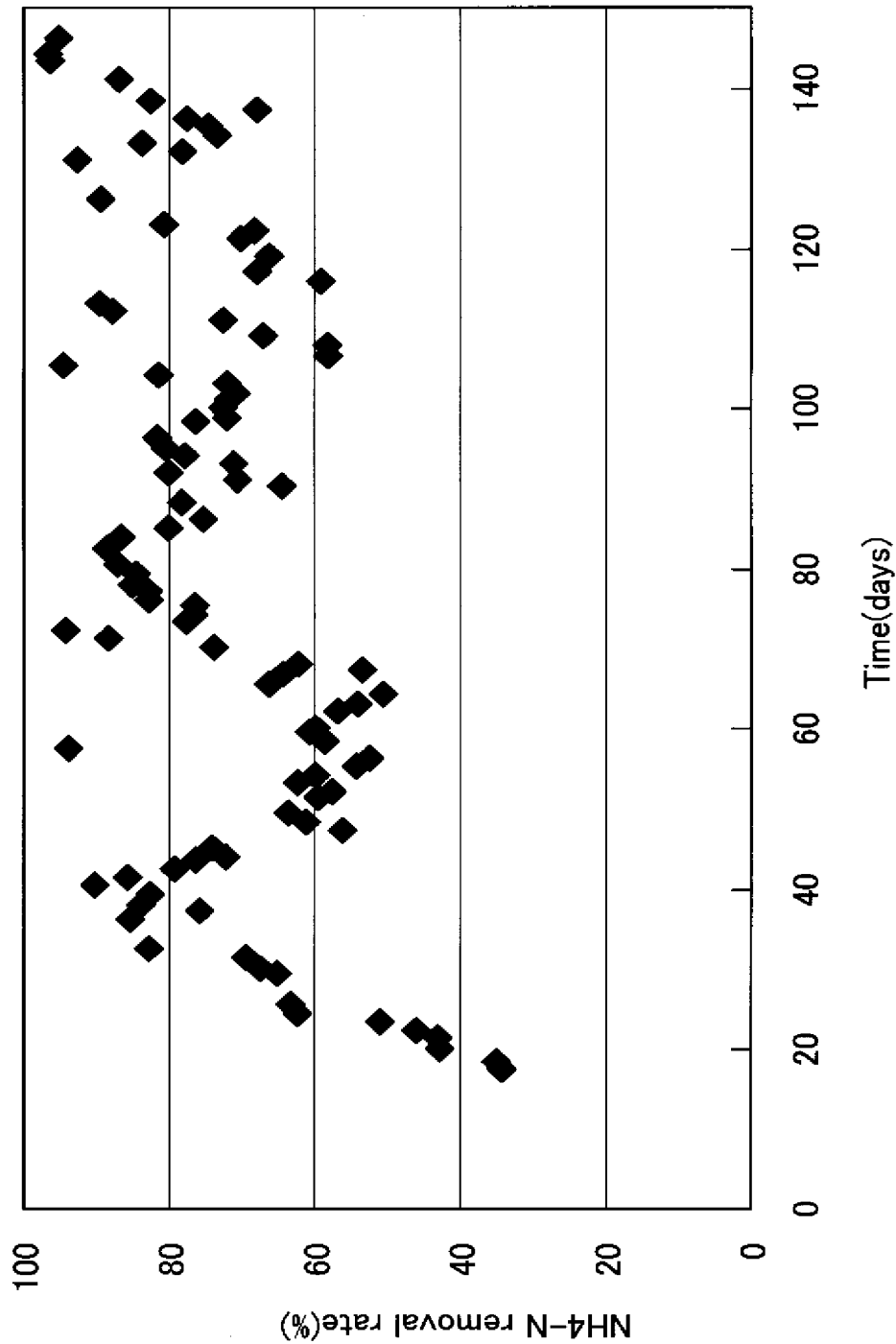
[図6]



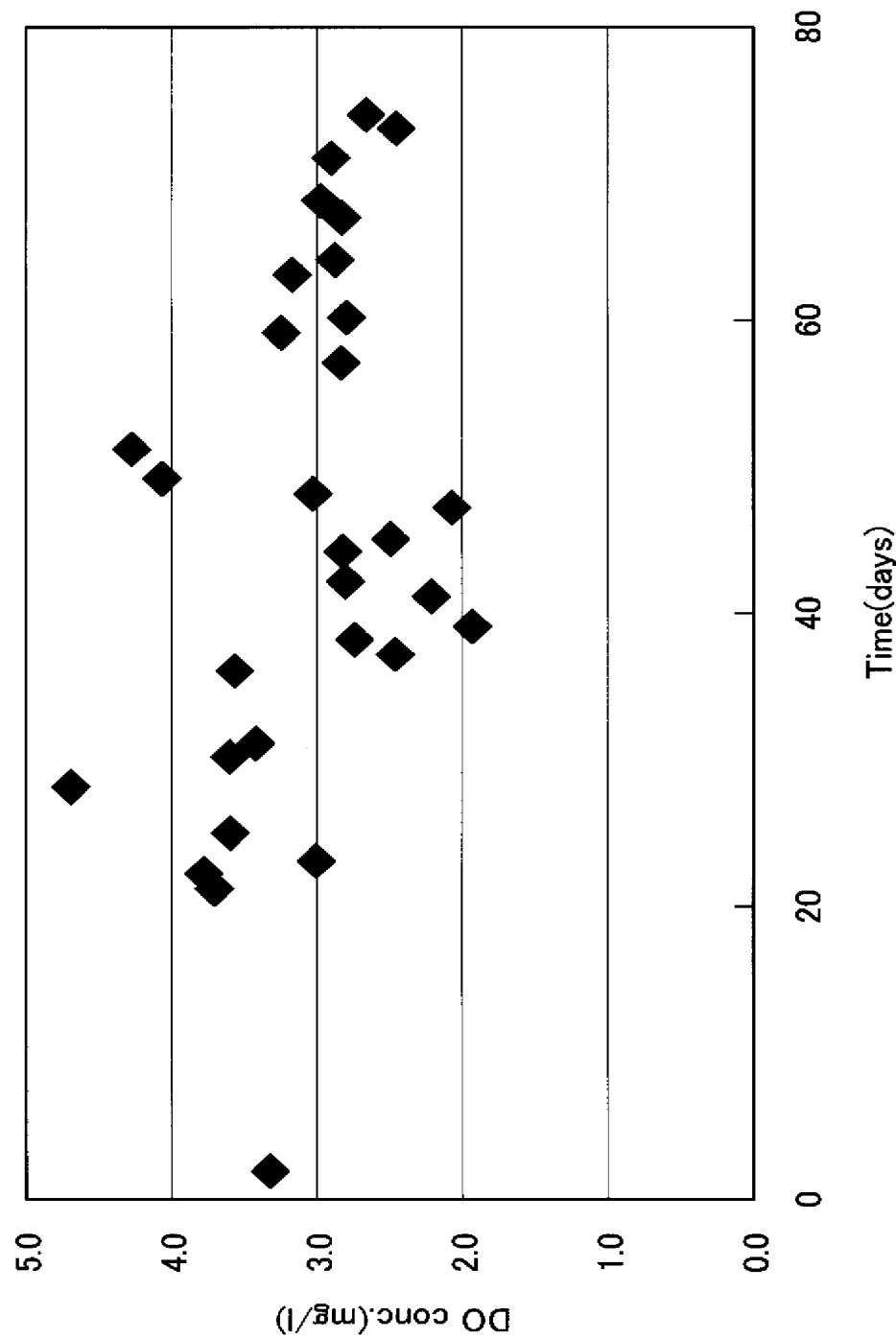
[図7]



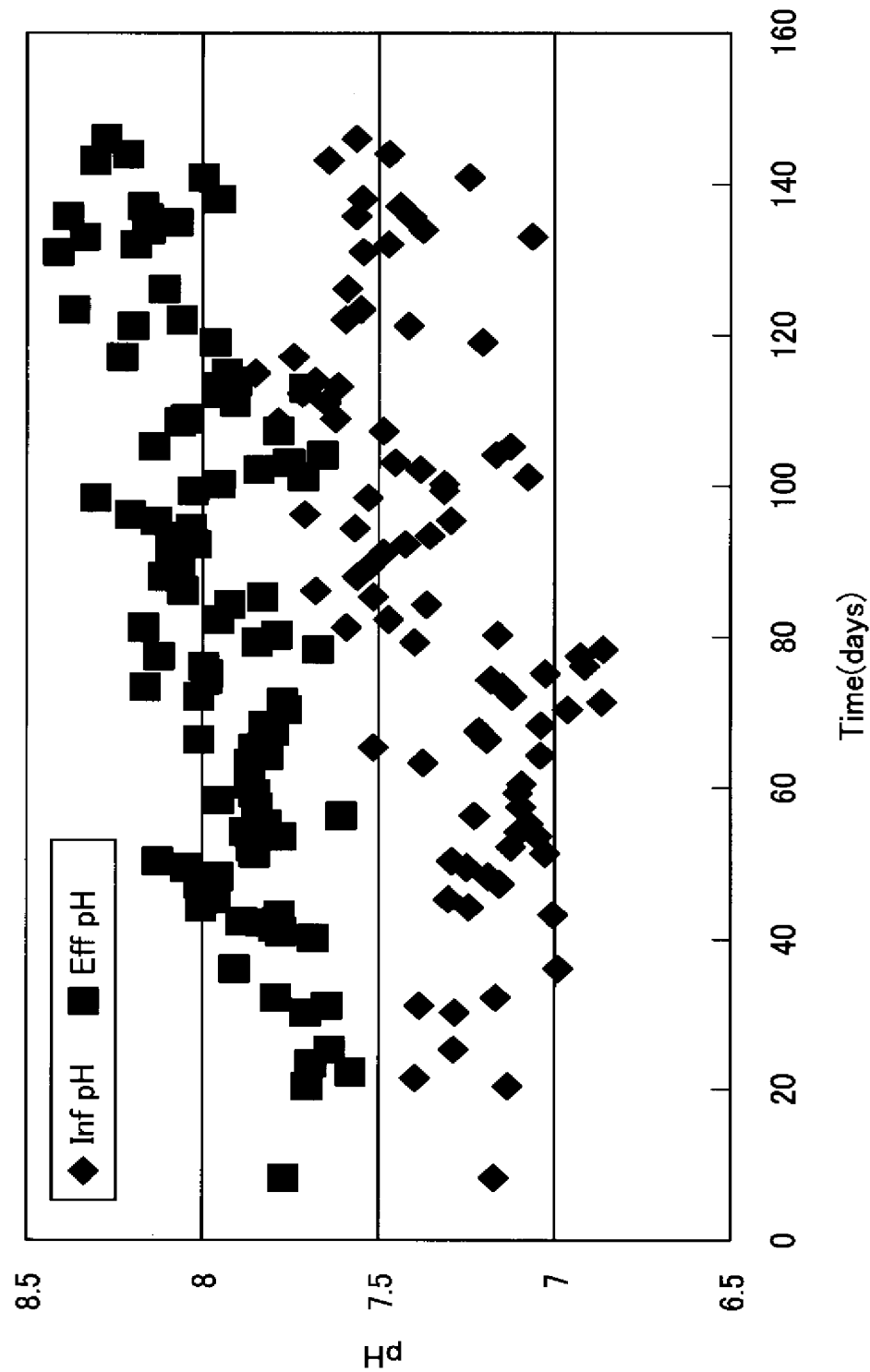
[[図8]]



[図9]

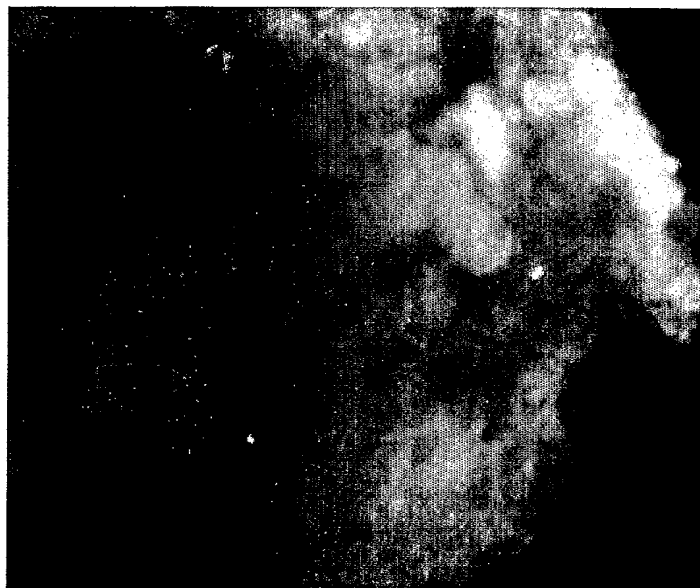


[図10]



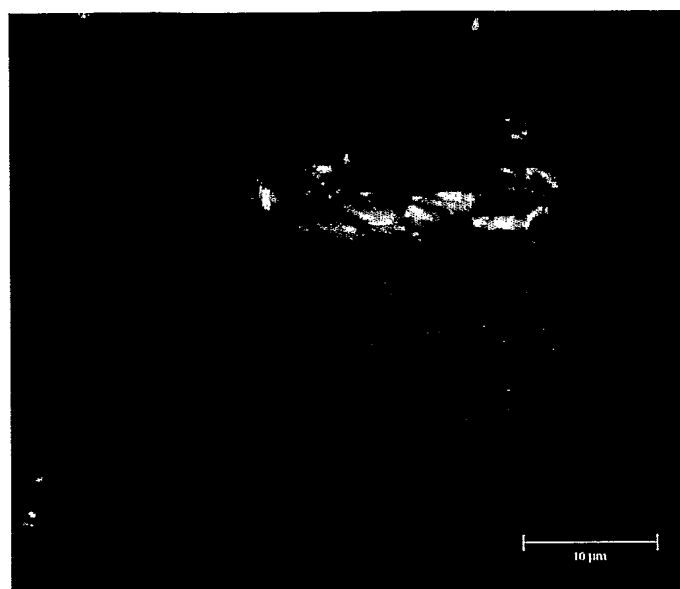
10/17

[図11]

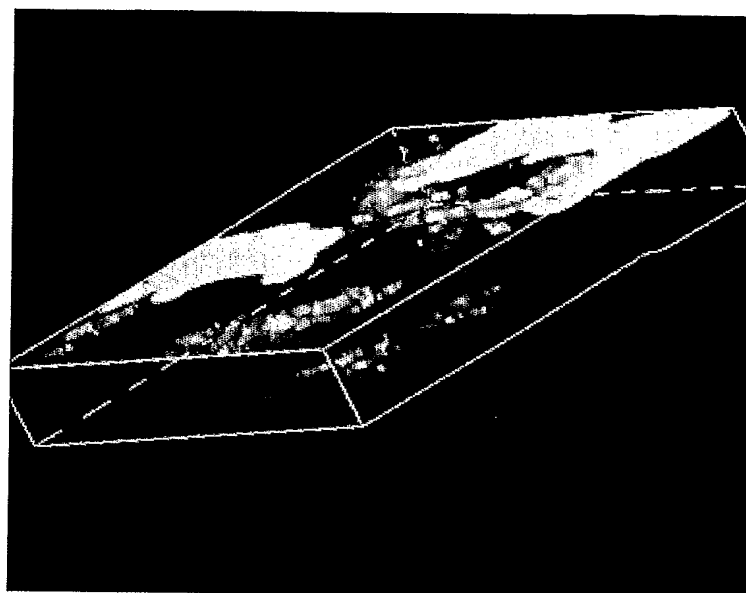


11/17

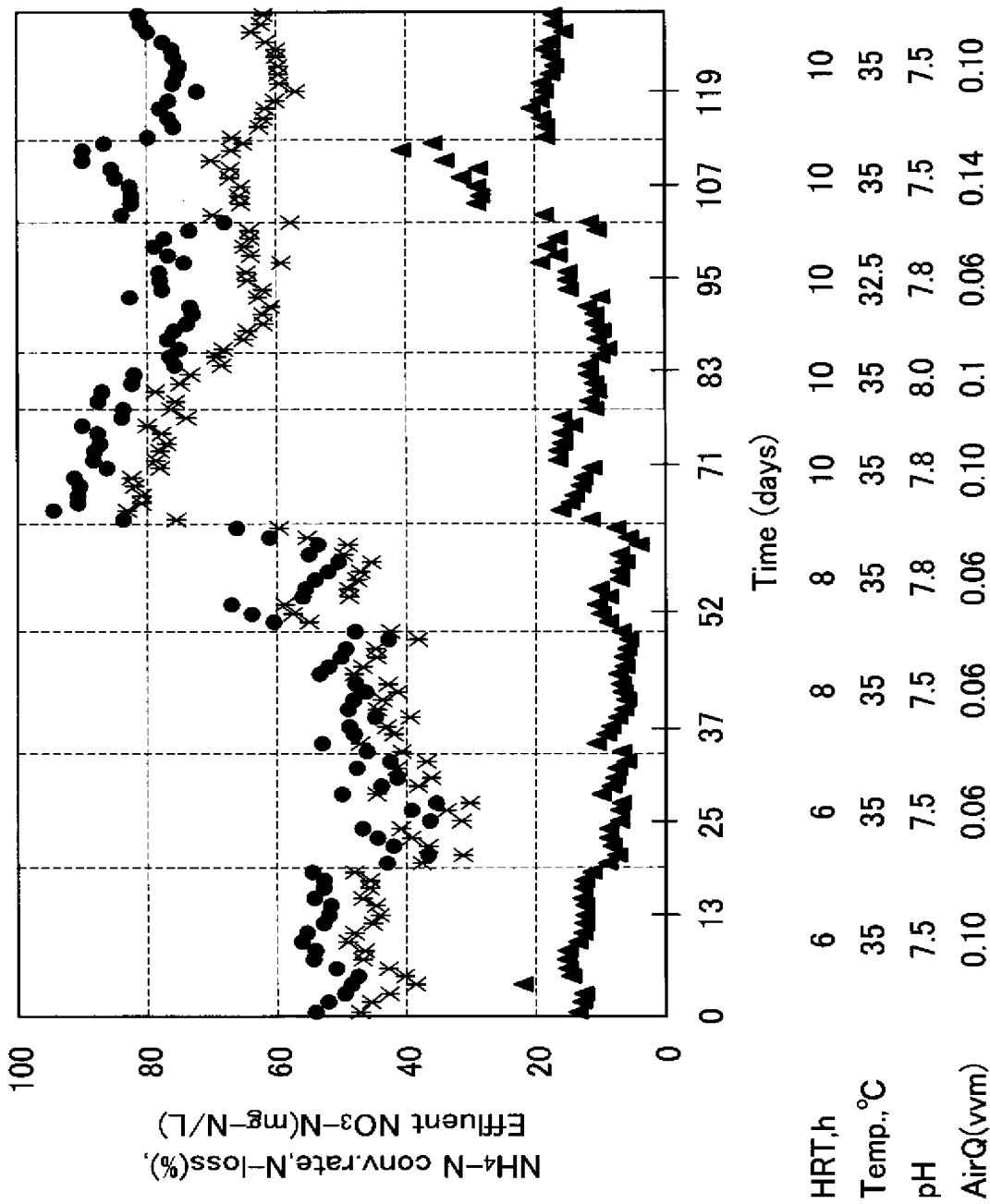
[図12]



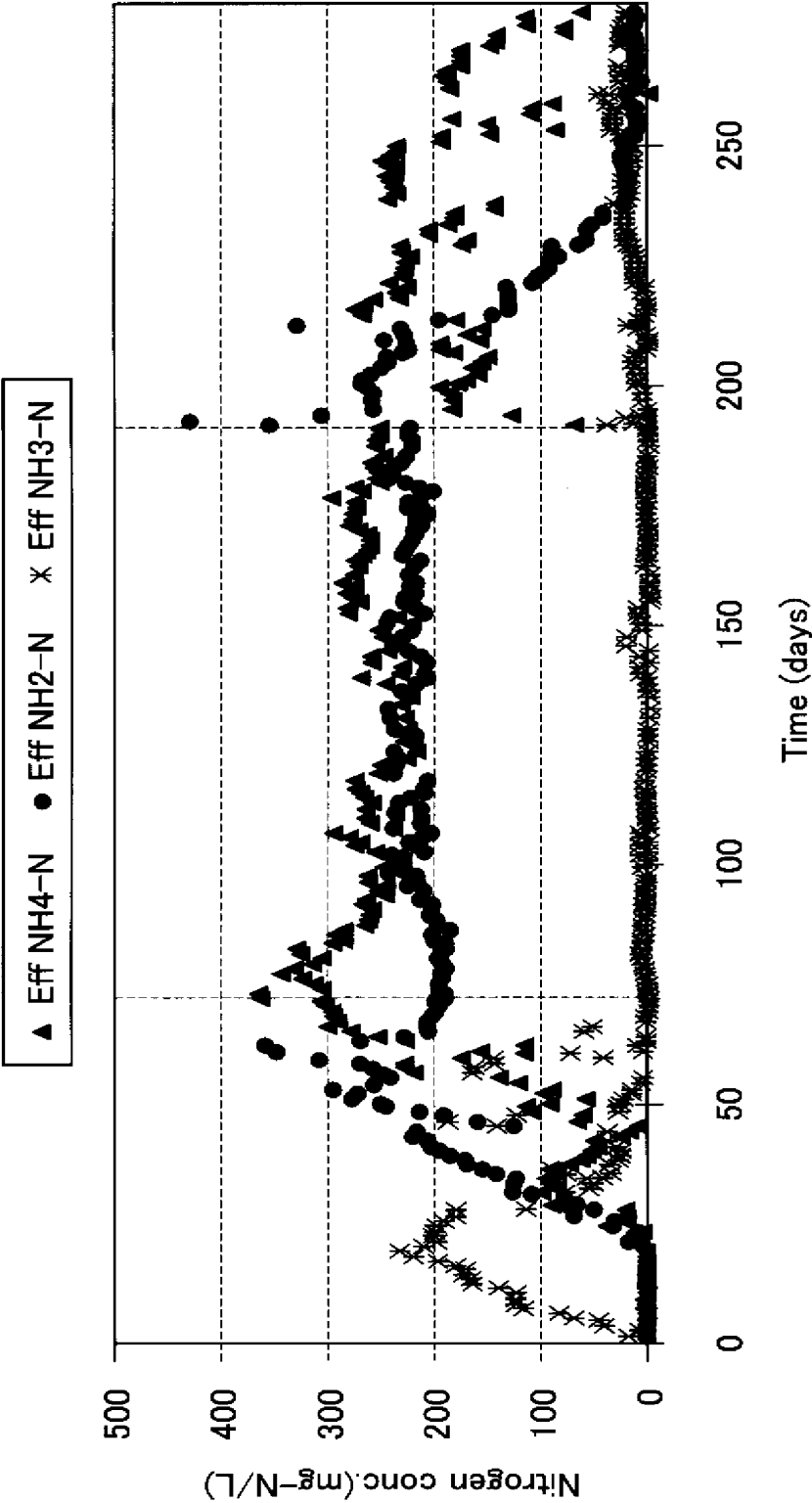
[図13]



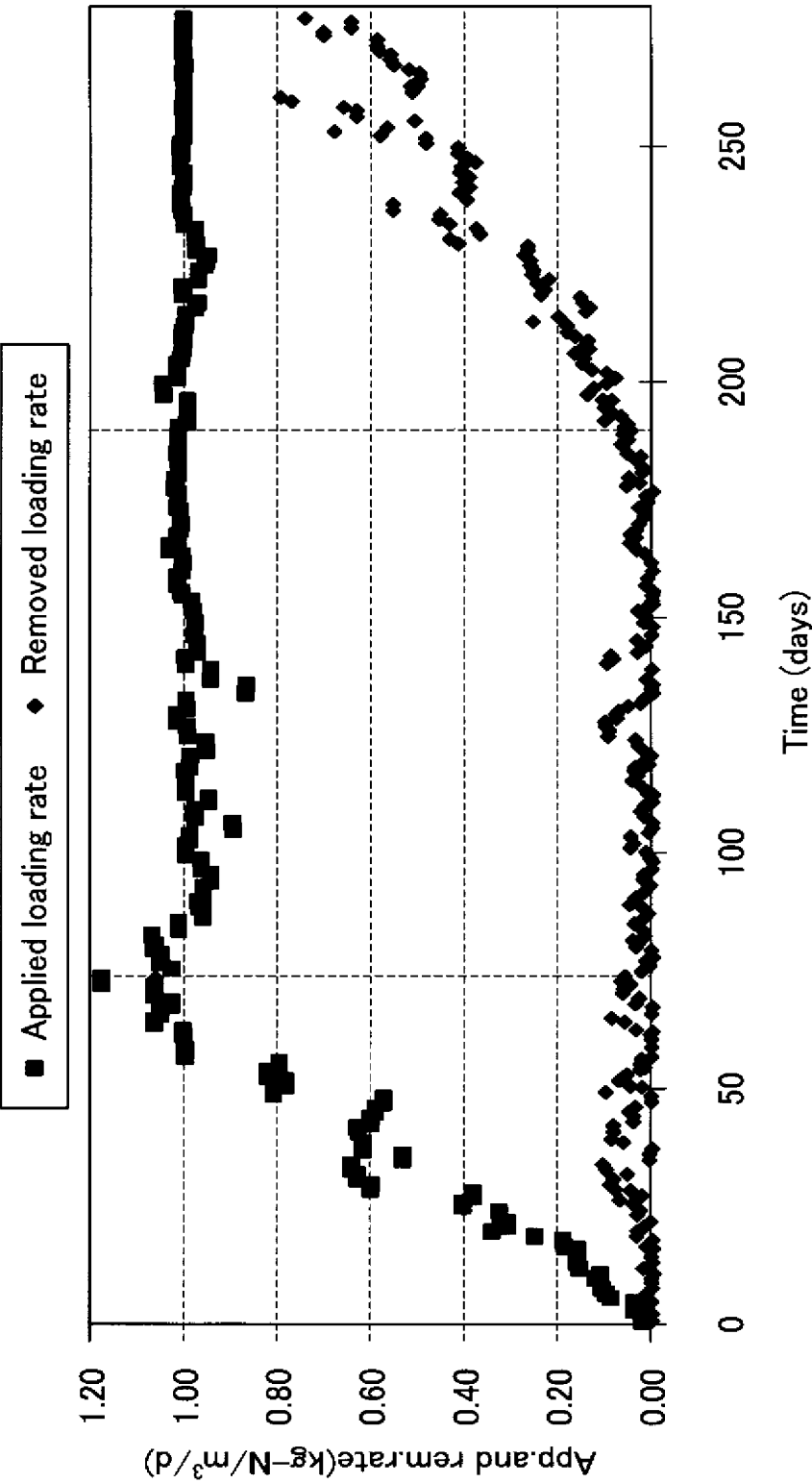
[図14]



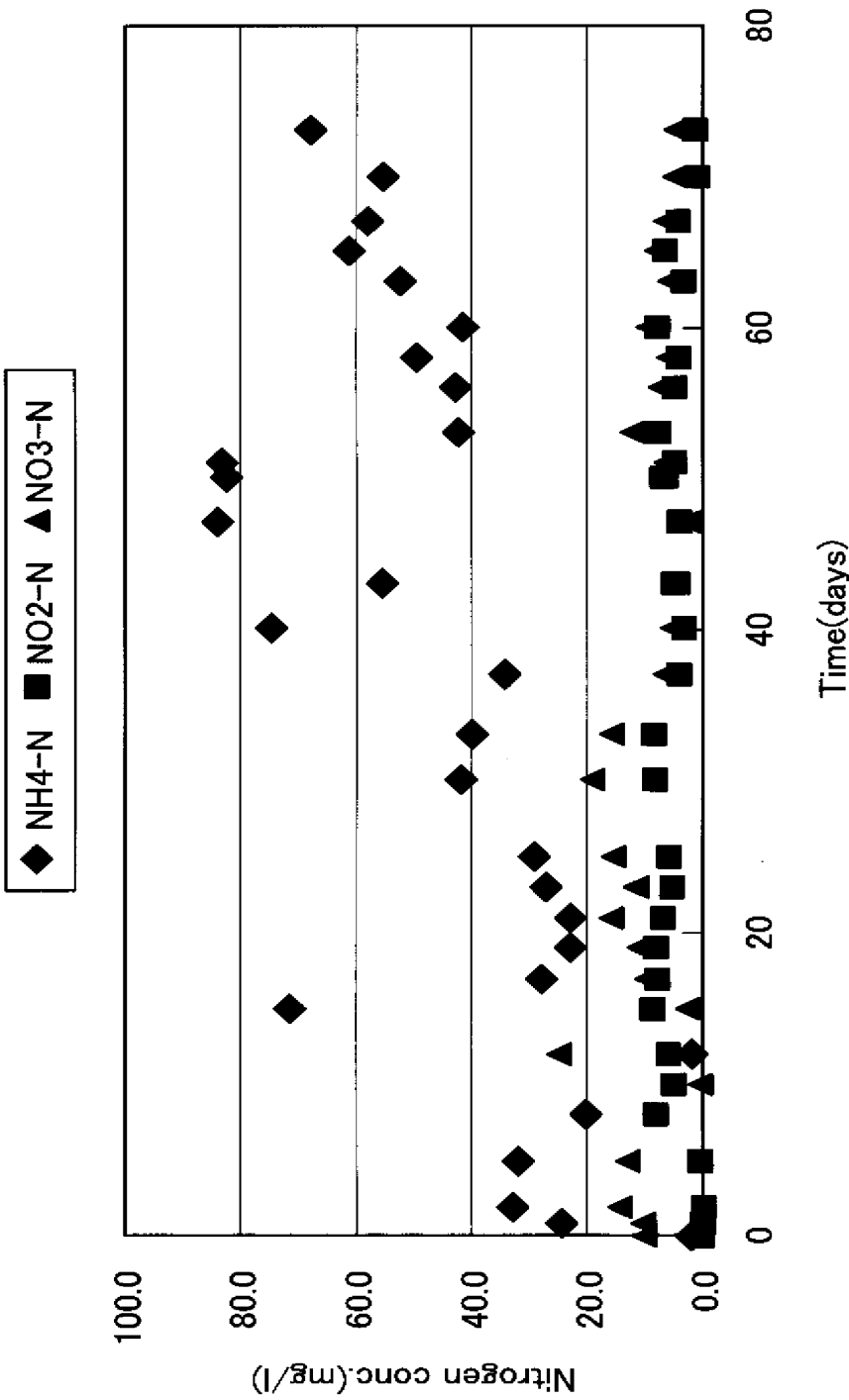
[図15]



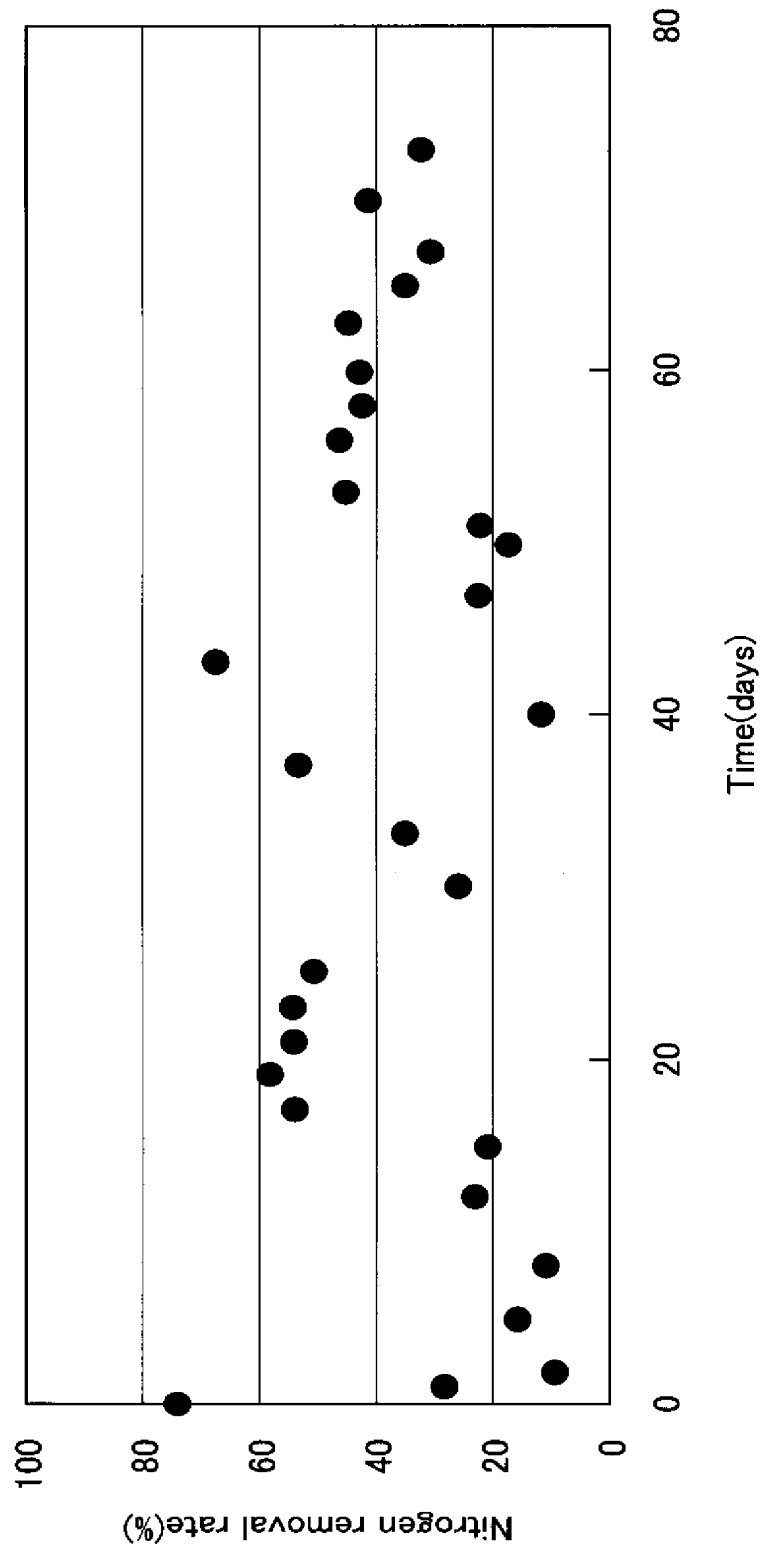
[図16]



[図17]



[図18]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/006181

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C02F3/34, 3/10//C12N1/20 (C12N1/20, C12R1:01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C02F3/34, 3/10//C12N1/20 (C12N1/20, C12R1:01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JOIS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-506535 A (TECHNISCHE UNIVERSITEIT DELFT), 22 May, 2001 (22.05.01), Full text & WO 1998/007664 A1 & US 6383390 B1 & EP 0931023 B1	1-15
Y	Hiroyuki TOKITO, LIEU P.K., Masaharu TAKUWA, Ritsuko HATOSAKI, Kenji FURUKAWA, "Fuchaku Koteikaho ni yoru Ashosanka Shori ni Kansuru Kenkyu", Nihon Mizu Shori Seibutsu Gakkaishi, separate volume, Vol.23, 15 October, 2003 (15.10.03), page 77, ISSN: 0910-0766	1-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 May, 2005 (18.05.05)

Date of mailing of the international search report

07 June, 2005 (07.06.05)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/006181

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-47990 A (Kurita Water Industries Ltd.), 18 February, 2003 (18.02.03), Par. No. [0043] (Family: none)	13
A	ROUSE J.D., N. YOSHIDA, H. HATANAKA, K. FURUKAWA, IMAJOU, Continuous Treatment Studies of Anaerobic Oxidation of Ammonium Using a Nonwoven Biomass Carrier., Nihon Mizu Shori Seibutsu Gakkai, Vol.39, No.1, 15 March, 2003 (15.03.03), pages 33 to 41, ISSN: 0910-6758	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C02F3/34, 3/10 // C12N1/20 (C12N1/20, C12R1:01)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C02F3/34, 3/10 // C12N1/20 (C12N1/20, C12R1:01)

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus (JOIS)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2001-506535 A (テクニシエ ウニベルジテイ ト デルフト) 2001.05.22, 全文 & WO 1998/007664 A1 & US 6383390 B1 & EP 0931023 B1	1-15
Y	時任博之, LIEU P K, 宅和正治, 波戸崎律子, 古川憲治, 付着固定化法による亜硝酸化処理に関する研究, 日本水処理生物学会誌 別巻, 23 巻, 2003.10.15, p. 77, ISSN : 0910-0766	1-15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18.05.2005

国際調査報告の発送日

07.6.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

増田 亮子

4 Q

3545

電話番号 03-3581-1101 内線 3468

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2003-47990 A (栗田工業株式会社) 2003.02.18, 段落【0043】(ファミリーなし)	1 3
A	ROUSE J D, YOSHIDA N, HATANAKA H, FURUKAWA K, IMAJO U, Continuous Treatment Studies of Anaerobic Oxidation of Ammonium Using a Nonwoven Biomass Carrier., 日本水処理生物学会, VOL39 NO.1, 2003.03.15, p 33 - p 41, ISSN : 0910-6758	1 - 15